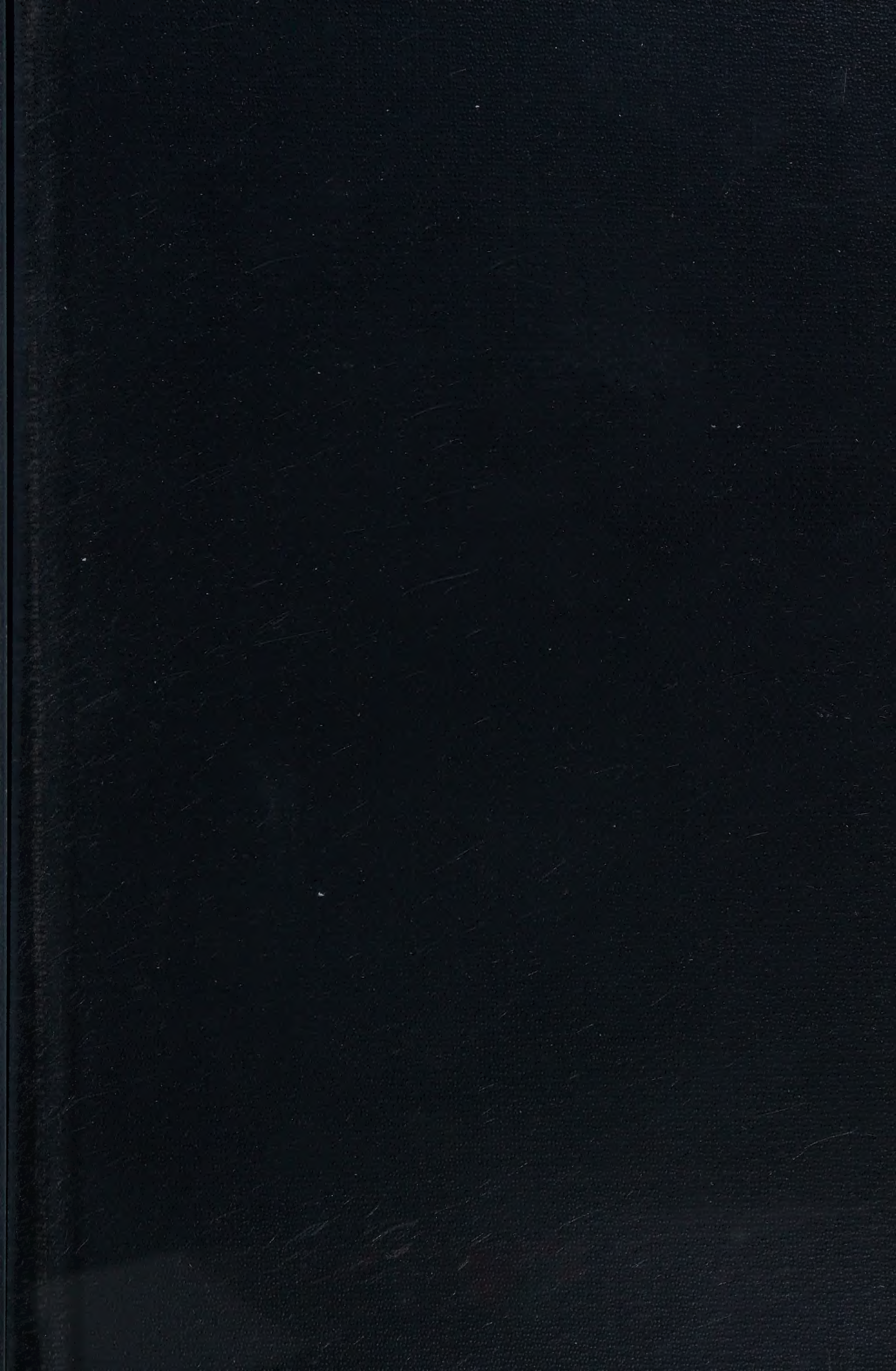



LUX ET VERITAS

ANNALES

DE PHYSIQUE

DOUZIÈME SÉRIE
des ANNALES DE CHIMIE ET DE PHYSIQUE

ANNALES
DE PHYSIQUE

PAR MM.

MAURICE DE BROGLIE, JEAN CABANNES,

AIMÉ COTTON ET GUSTAVE RIBAUD

TOME 5

— 1950 —

MASSON ET Cie, ÉDITEURS
LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN, PARIS, VIe

ÉTUDE EXPÉRIMENTALE ET THÉORIQUE DE L'IMMERSION D'UN SOLIDE PULVÉRULENT DANS UN LIQUIDE PUR. CONSTRUCTION D'UN MICROCALORIMÈTRE

Par François LAPORTE

SOMMAIRE. — Ce travail comprend trois parties :

I. *Partie historique.* — Revue bibliographique des chercheurs qui ont étudié l' « effet Pouillet » et des nombreuses tentatives d'explication du phénomène.

II. *Partie expérimentale.* — Description du microcalorimètre construit. Conditions auxquelles il doit satisfaire. Choix des éléments du montage. Un calcul détermine les grandeurs qui, à partir de l'enregistrement photographique des déplacements, en fonction du temps, du spot du galvanomètre placé dans le circuit du thermocouple, permettent de connaître la variation d'enthalpie d'immersion. Des contrôles préliminaires assurent de la correction des mesures. Le microcalorimètre a une sensibilité de $1{,}3.10^{-5}$ °C., il est fidèle, la précision des mesures est supérieure à 4 o/o.

Des mesures de variation d'enthalpie d'immersion dans l'eau pure ont été faites avec différentes poudres : graphite, oxyde de zinc calciné, flint lourd, oxyde de titane. Il existe un grand écart entre les mesures faites avec des échantillons solides non dégazés et dégazés. Une étude de l' « état de surface » d'un échantillon de TiO_2 anatase après différents traitements de dégazage a été faite. La mesure de l'aire spécifique a permis d'exprimer les résultats en ergs par centimètre carré.

III. *Partie théorique.* — La rapide décroissance de la variation d'enthalpie d'immersion ΔH dans l'eau d'un échantillon de TiO_2 recouvert de quantités variables de molécules d'eau ne peut être expliqué par la théorie admise actuellement.

Un schéma qualitatif de l'immersion est proposé et une expression quantitative de ΔH en harmonie avec tous les faits expérimentaux. Contrairement à ce qui est admis, lors de l'immersion :

1° La formation de l'interface solide-liquide libère de l'énergie.

2° La disparition de la surface solide ne libère pas toute l'énergie totale de surface solide.

3° L'énergie d'interface solide-liquide I est une fonction de *f*, fraction de la surface solide unité recouverte de molécules adsorbées.

En conséquence, cette conception de la formation de l'interface solide-liquide permet d'expliquer la grande dispersion des mesures d'angle de contact, de comprendre la tendance à l'agrégation des solides pulvérulents, de compléter nos connaissances sur le dégazage des surfaces solides. La méthode microcalorimétrique permet d'étudier le mouillage préférentiel, de mesurer l'aire de solides pulvérulents non poreux, d'étudier le caractère énergétique d'une surface solide.

INTRODUCTION

L'objet de ce travail est d'apporter une contribution à la connaissance de l'interface solide-liquide de systèmes : solide pulvérulent non poreux-liquide. La méthode d'étude adoptée est la mesure microcalorimétrique de la variation d'enthalpie d'immersion.

Un solide pulvérulent non poreux est difficile à définir du point de vue physique. Un schéma de caractérisation pourrait être :

A) *Caractères chimiques :*

a) Nature chimique, pureté de l'échantillon (analyse).

b) Système cristallin (diffraction des rayons X).

B) *Caractères physiques :*

a) Surface.

b) Grosseur et forme des grains (par l'image donnée par le microscope électronique qui donne le contour).

c) Répartition des dimensions des grains.

d) Fissures, micro-fissures (par adsorption de molécules de gaz de dimensions différentes).

e) Domaine de stabilité à la chaleur (au-dessus d'une température il y a risque d'agglomération, de modification de la surface).

C) *Caractères énergétiques.* — L'analyse microcalorimétrique donne :

a) La variation d'enthalpie d'adsorption pour différents gaz ou vapeurs.

b) La variation d'enthalpie d'immersion pour différents liquides.

En calorimétrie à pression constante $JQ = H_2 - H_1$. L'enthalpie a pour expression $H = U + pv$, cf. E. Darmois (35 *bis*).

J'ai adopté dans ce travail le terme de variation d'enthalpie d'immersion pour exprimer la chaleur libérée lors de l'immersion d'une poudre dans un liquide.

Avant d'aborder le corps du sujet, il convient de définir le phénomène étudié et ceux qui en sont voisins : adsorption, adhésion, mouillage.

A) *Adsorption.* — Il y a adsorption par une surface solide d'une molécule d'un gaz ou d'une vapeur, quand cette molécule est fixée à

la surface du solide. L'ordre de grandeur de l'épaisseur en jeu est de quelques dizaines d'angströms. L'adsorption existe aussi en solution. Dans ce cas, on constate un enrichissement ou un appauvrissement de la concentration de la solution à la surface du solide. La loi qui régit ce phénomène a été donnée par Gibbs.

B) *Adhésion ou travail d'adhésion.* — C'est le travail qu'il faut dépenser pour déplacer une molécule depuis la surface solide où elle est adsorbée, jusqu'à un point où elle n'est plus soumise au champ de surface solide.

Ce travail peut être exprimé en ergs/centimètre carré si on l'étend à toutes les molécules adsorbées sur 1 cm^2 de surface solide.

C) *Mouillage.* — Le mouillage est un caractère qui tient du solide et du liquide mis en présence. Il dépend fortement de l'état de surface du solide et de la pureté du liquide. C'est la faculté qu'ont une surface solide et un liquide de former spontanément un film continu très mince, à la limite uni-moléculaire, de molécules du liquide à la surface du solide. C'est une notion plutôt qualitative : on dira d'une surface solide qu'elle est ou qu'elle n'est pas mouillée par un liquide ; de même on dira d'un liquide qu'il mouille, qu'il mouille mal ou qu'il ne mouille pas une surface solide.

Le mouillage diffère de l'adsorption en ce que l'adsorption ne stipule pas nécessairement la formation d'un film continu à la surface du solide.

D) *Immersion.* — L'immersion est obtenue quand une surface solide pénètre dans le sein d'un liquide. Une surface solide immergée dans un liquide pourra être entièrement, moyennement ou pas du tout mouillée par le liquide.

J'exprime ici ma respectueuse gratitude à M. le Professeur E. Darmois pour ses conseils éclairés. Mes remerciements vont aussi à tous les chercheurs du Laboratoire Physique Enseignement de la Sorbonne qui m'ont aidé de près ou de loin.

Je veux aussi remercier :

1° La Direction des Recherches des Glaceries de la Compagnie Saint-Gobain à la courtoisie de laquelle je dois l'analyse par diffraction des rayons X et les photographies au microscope électronique de l'échantillon de TiO_2 anatase.

2° Le Laboratoire de Physique de l'Institut Français du Pétrole qui a mesuré l'aire de l'échantillon de TiO_2 anatase par microscopie électronique et par adsorption d'azote à basse température.

3° La Direction Scientifique des Aciéries d'Imphy qui m'a donné les fils d'alliages BTE et CTE avec lesquels j'ai construit le thermocouple.

4° Enfin et tout particulièrement la Direction de la Société Française Duco qui m'a permis d'entreprendre et de terminer ce long travail de passionnante recherche.

CHAPITRE PREMIER

Historique.

1. Les premiers travaux. — Dans le « Mémoire sur de nouveaux phénomènes de production de chaleur » (114) Pouillet signale en 1822 l'effet calorifique qui accompagne l'immersion d'un solide pulvérulent dans un liquide.

Il fut longtemps considéré comme le premier à avoir observé ce phénomène.

Il semble cependant que Leslie (85) ait observé ce phénomène vingt ans auparavant.

Ce n'est qu'une quarantaine d'années après Pouillet que ce problème commence à attirer l'attention des chercheurs en Allemagne, en Angleterre, en Belgique, en Italie, en France et en Russie.

Signalons par ordre chronologique les premiers travaux :

1860 Tate (134), Angleterre.

1865 Junck (73), Allemagne.

1866 Cantoni (28), Italie.

1873 et 1874 Melsens (97), Belgique.

Les premiers résultats expérimentaux ne présentent pas beaucoup d'intérêt à cause du manque de précision des méthodes d'observation et du manque de définition des conditions expérimentales :

Température initiale du calorimètre,

Nature de la poudre,

Son état de surface, son aire.

Pureté du liquide.

Imparfaite identité de température des phases solide et liquide.

2. Contradictions des résultats. — C'est la raison pour laquelle les premiers résultats accusent des contradictions dont voici deux exemples :

1° L'immersion du gel de silice produisait un dégagement ou une absorption de chaleur suivant que la température du système était au-dessus ou au-dessous de 4° C.

Junck (73) et Schwalbe (125) ont signalé ce fait qui a été infirmé par Meissner (96). Ce dernier a établi qu'il y a toujours dégagement de chaleur pour l'immersion du système gel de silice-eau même pour une température inférieure à 4° C. Ce fait a été confirmé par Patrick et Grim (105).

2° L'influence de la dimension des particules sur la chaleur d'immersion a été très discutée.

Ercolini (45), Linebarger (87), Parks (103), Gurvich (58) et beau-

coup d'autres ont établi que la chaleur d'immersion est inversement proportionnelle à la dimension des particules.

Mais Krczil (76) pour le système silice finement divisée-eau prétend le contraire, et Martini (94) pense que la finesse de la poudre n'influence pas le résultat.

Certains auteurs signalent que la chaleur d'immersion passe par un maximum puis décroît à mesure que la finesse de la poudre augmente. Tels Krczil (76) pour le charbon de sucre et Dunstan, Thole et Remfry (42) pour le système bauxite-kérosène.

3. Divergences des résultats. — Les résultats numériques d'auteurs différents ne présentent pas d'unité.

Ainsi Gurvich (58) donne une liste de résultats très différents de ceux de Gaudechon (54). Le seul accord entre eux est qu'en général l'eau et quelques alcools donnent une chaleur d'immersion pour différents solides beaucoup plus grande que les hydrocarbures saturés, le tétrachlorure de carbone et le sulfure de carbone.

Mais Andress et Berl (4) indiquent d'autres résultats : pour le charbon activé Bayer la chaleur d'immersion est plus petite pour l'eau que pour le méthanol, l'éthanol, le benzène et CS_2.

Cette divergence des résultats est illustrée par le tableau suivant où la chaleur d'immersion est exprimée en calories par gramme de poudre.

Auteur	Charbon	Eau	C_6H_6	Méthanol	S_2C
Chappuis (29)		7,4			57,4
Gaudechon (54)	de sucre	3,9	4,2	11,5	4,0
Gurvich (58)	animal	18,5	11,1	17,6	
Harkins (59)		10,5			
Andress et Berl (4) . . .	activé	12,4	39,4	30,3	30,2

Ces différences ne sont pas surprenantes puisque les mesures exprimées en calories *par gramme* de poudre ont été exécutées avec des échantillons différents qui ne possédaient certainement pas la même aire par unité de masse et que l'influence de traces d'impuretés polaires qui peut augmenter la valeur de la chaleur d'immersion dans un liquide non polaire n'avait pas été mise en lumière.

4. Tentatives d'explication. — L'effet Pouillet a donné lieu à de nombreuses tentatives d'explications.

D'abord en 1822, Pouillet a émis l'hypothèse que l'effet calorifique était dû à une réaction chimique du solide dans le liquide.

Mais, en 1865, Junck (73) repousse cette hypothèse et suggère que la pression du liquide à la surface du solide est la cause de l'effet Pouillet.

Cette hypothèse a été établie à partir d'observations inexactes. Junck a trouvé que de la silice mise dans l'eau à une température supérieure à 4° C. engendre une élévation de température. Si la température de l'eau est inférieure à 4° C. il y a baisse de la température du système par immersion.

Ceci est en accord avec l'hypothèse de la pression de surface. La variation de pression dp pour une variation de température absolue dT est :

$$dp = \frac{Jc\rho dT}{\varepsilon T}$$

ε : coefficient d'expansion du liquide à pression constante,
ρ : densité du liquide,
c : chaleur spécifique,
T : température absolue,
J : équivalent mécanique de la calorie.

P. Chappuis donne quelques valeurs numériques dans son travail intitulé « Ueber die Warmer-zeugung bei Adsorption der Gase durch feste Körper und Flüssigkeiten » (29) ainsi qu'une estimation excessive de la pression du film d'eau sur du charbon : 27.10^6 atm.

Dans le même esprit ont travaillé Wiedemann et Ludeking : « Ueber die Verdichtung von Flüssigkeiten an festen Körper » (149).

G. Fitzgerald (50) soutient la théorie de la pression du liquide sur la surface du solide. Il suggère l'application des lois de la thermodynamique et insiste sur la nécessité de posséder des résultats quantitatifs sûrs avant de développer la théorie.

G. J. Parks dans son étude « On the heat evolved or absorbed when a liquid is brought in contact with a finely divided solid » (103) s'est efforcé d'une part d'obtenir des résultats quantitatifs valables, et d'autre part de développer un raisonnement thermodynamique.

Il a fait une estimation approximative au microscope de l'aire d'une poudre de silice et a exprimé ses résultats en calories par centimètre carré.

Silice précipitée :	0,00105 cal./cm² à	7°1
	0,0011 »	24°3.

Son développement thermodynamique prend comme hypothèse initiale que l'effet Pouillet est réversible.

Il écrit l'expression de la variation d'énergie interne, qui est une différentielle exacte, ce qui le conduit à la relation :

$$h = \frac{T}{J} \frac{dP}{dT}$$

entre la chaleur dégagée h, la pression de surface P et la température T.

Cette relation serait fort instructive si des doutes n'étaient permis sur l'hypothèse initiale de la réversibilité de l'effet Pouillet.

Pour en revenir à la discussion des travaux de Junck et Schwalbe il faut dire que, d'une part, H. Freundlich (52) aussi a critiqué la validité de leurs résultats et d'autre part le système eau-silice a été étudié par un grand nombre de chercheurs qui n'ont pas confirmé les observations initiales et dont voici les principaux :

1° Gore (57),
2° Linebarger (87),
3° G. J. Park (103),
4° W. A. Patrick et F. V. Grimm (105),
5° H. Gaudechon (54),
6° W. Wildi (153),
7° R. Berthon (16).
8° T. D. Pozdnyakova (115),
9° J. L. Culbertson et L. L. Winter (31),
10° D. T. Ewing et G. T. Bauer (49),
11° S. Brunauer (24).

W. A. Patrick et F. V. Grimm (105) assimilent le gel de silice activé à une surface d'eau. Cette hypothèse est en accord avec les résultats de chaleur d'immersion dans le benzène, le tétrachlorure de carbone et l'aniline mais n'explique pas l'immersion dans l'alcool éthylique.

En 1866, Cantoni dans son travail « Sul Calore prodotto della permazione dei liquidi » (28) émet une hypothèse physicochimique pour expliquer l'effet Pouillet.

Martini (1896 et 1900) développe dans son travail « Intorno al calore che si sviluppa sul bagnare le pelveri » (94) l'hypothèse de Cantoni.

Il refuse d'admettre les valeurs énormes de pression de surface indiquée par Lagergren (77) et suppose que de même que des solides se dissolvent dans des liquides et passent à l'état liquide, de même des liquides sont fixés par les poudres et passent à l'état solide, la chaleur libérée est équivalente à la chaleur latente que le liquide libère en se solidifiant.

Meissner (96) en infirmant les résultats expérimentaux de Junck rejette également son hypothèse de la pression de surface et adopte celle de Martini.

Il faut cependant remarquer que les expériences de Meissner qui ont établi que certaines poudres immergées dans de l'eau à une température inférieure à 4° C. provoquent un dégagement de chaleur ne contredisent pas l'hypothèse de la pression de surface. En effet, l'accroissement de la pression abaisse le point de densité maximum de l'eau. Pour $p = 200$ atm. ce point est vers 0° C. comme l'a montré Amagat (3) et d'autres.

En 1913, Gaudechon publie un travail intitulé « Relation entre l'effet thermique qui accompagne l'immersion des corps pulvérulents secs dans les corps liquides et l'aptitude de ces derniers à fournir des molécules associées » (54) dans lequel il donne les résultats de la chaleur d'immersion de silice amorphe, argile naturelle, charbon de sucre pulvérisé et tamisé et fécule préalablement séchés à 100° C. dans 16 liquides.

	Argile	Silice	Fécule	Charbon
Eau	12,6	15,3	20,4	3,9
Alcool méthylique	11,0	—	5,6	11,5
» éthylique	10,8	14,7	4,9	6,9
» propylique	10,2	13,5	7,0	5,6
» amylique	10,1	—	3,1	3,7
» benzylique	9,3	—	4,2	—
Acide formique	12,0	14,5	8 à 10	env. 12,0
» acétique	9,3	13,5	3 à 4	6,0
» butyrique	7,8	—	—	—
Acétone	8,0	—	2,0	3,6
Chloroforme	9,0	8,0	—	2,3
Oxyde d'éthyle	5,8	8,4	2,2	1,2
Benzène	5,8	8,1	1,2	4,2
CCl_4	1,8	—	1,7	1,5
S_2C	1,7	3,6	0,5	4,0
Carbures saturés C_6H_{12}, C_6H_{14}	1,2	3,1	0,3	0,4

De ce grand nombre de résultats numériques, Gaudechon tire les conclusions suivantes :

L'eau, les alcools, les acides, corps contenant le groupement oxhydrile OH sont ceux qui dégagent le plus de chaleur.

Dans une série homologue, on admet que l'aptitude à l'association décroît quand on s'élève vers les termes supérieurs ; conformément à cette notion on observe, surtout pour l'argile, que l'effet thermique décroît quand on s'élève dans la série.

Il semble donc que c'est à l'association, agrégation ou polymérisation des molécules au contact de la surface qu'il faut attribuer en grande partie l'effet calorifique résultant, observé dans l'immersion des poudres dans un liquide.

De l'augmentation de la surface de séparation liquide-solide résul-

terait une rupture de l'équilibre entre molécules plus ou moins associées, quel qu'en soit d'ailleurs le degré, et cette rupture correspondrait à une association plus avancée que traduirait l'effet thermique.

Pour Gurvich (58) la chaleur d'immersion est une fonction des forces d'attraction entre solide et liquide, elle mesure l'affinité entre l'adsorbant et la substance adsorbée.

C'est Gurvich qui a apporté les premières méthodes précises de mesures calorimétriques de la chaleur d'immersion de silicate et de charbon animal dans différents liquides organiques.

Liquide	Terre de Floride	Charbon animal
Alcool méthylique	21,8	17,6
» amylique	10,9	10,6
CS_2	4,2	13,9
Chloroforme	8,4	14,0
Benzène	5,6	11,1
CCl_4	4,6	8,4

Ces résultats exprimés en calories par gramme d'adsorbant diffèrent beaucoup de ceux de Gaudechon. Gurwich met en lumière l'influence de la polarité du liquide.

P. Rehbinder (119) a étudié aussi l'influence de la nature du solide et du liquide sur la chaleur d'immersion.

Liquide	Charbon D	Charbon R	SiO_2
Eau	5,9	11,3	9,20
Hexane	16,0	34,8	4,41

Il prétend que le plus grand phénomène calorifique se produit là où la transformation des énergies de surface est la plus grande.

En 1927, Nutting (100) émet l'hypothèse que la chaleur d'immersion est égale au travail fait par les forces d'adsorption. Il calcule de telles forces comme fonction de l'épaisseur de la couche de liquide adsorbé.

Mais Razouk fait remarquer dans son article intitulé « The heat of wetting of woodcharcoal by some common liquids » (116) qu'une telle conception est aussi fausse que de dire que la chaleur de réaction est une mesure de l'affinité de la réaction.

La chaleur d'immersion et la chaleur de réaction sont l'une et l'autre des changements d'énergie totale qui sont régies par l'équa-

tion de Gibbs-Helmholtz du travail fait respectivement par les forces d'adsorption et de l'affinité de la réaction.

Bangham et Razouk (8) ont fait une étude théorique et expérimentale très développée.

Si 1 g. de surface solide propre d'aire σ centimètres carrés est immergé dans un liquide pur, la variation d'énergie libre de surface est :

$$\sigma(\gamma_{SO} - \gamma_{SL})$$

où γ_{SO} est la tension de surface du solide propre dans le vide et γ_{SL} la tension d'interface solide-liquide.

La tension γ_{SO} est en général supérieure à la tension γ_{SV} de surface solide en présence de la vapeur du liquide.

Ces auteurs appellent Fl la quantité γ_{SO}-γ_{SL}, c'est l'abaissement d'énergie libre de surface causé par l'immersion de la surface solide propre dans le liquide.

De même Fs est la quantité γ_{SV}-γ_{SL}, abaissement correspondant au contact de la surface souillée avec la vapeur saturée et du liquide.

N. K. Adam (1) a noté la confusion qui a régné dans l'expression de l'énergie d'immersion. L'importance de la différence entre F_l et F_s a été longtemps ignorée. Comme exemple d'errement en la matière il faut signaler F. E. Bartell et E. G. Almy (10) qui pensèrent que F_l était proportionnel à la tension superficielle du liquide.

De leur côté F. E. Bartell et Y. Fu (11) considérant le cas du gel de silice émirent l'hypothèse que le gel de silice activé a les mêmes propriétés énergétiques que la surface de silice normale.

Par une mesure de l'angle de contact on peut déterminer :

$$Asl = S_s - S_{sl} = k.Sl.$$

La diminution d'énergie totale par immersion est :

$$\Delta E = Asl - T\frac{d(Asl)}{dT}$$

$\frac{d(Asl)}{dT}$ est inconnu. Ils le supposent nul. Le moins que l'on puisse dire de cette théorie est qu'elle est un peu trop hardie dans ses simplifications.

Williams (152) a donné une expression de la chaleur d'immersion :

$$-(\Delta H) = \sigma\left(Fs - T\frac{dFs}{dT}\right).$$

Mais D. H. Bangham et R. I. Razouk ont montré que la relation était :

$$-(\Delta H) = \sigma\left(Fl - T\frac{dFl}{dT}\right).$$

Leurs travaux sur le couple charbon de bois-alcool méthylique les

a conduits à relier la chaleur d'immersion à l'expansion x que subit le charbon de bois immergé :

$$x = \lambda F l.$$

λ est une constante probablement reliée aux constantes élastiques du charbon. D'où la nouvelle expression de la chaleur d'immersion :

$$-\Delta H = \frac{\sigma}{\lambda}\left(x - T\frac{dx}{dT}\right)$$

qui a permis une vérification expérimentale satisfaisante.

Les plus récentes tentatives d'interprétation de la chaleur d'immersion sont dues à 1° W. D. Harkins et ses collaborateurs (1942) et 2° à S. Brunauer (1944).

G. E. Boyd et W. D. Harkins (20) indiquent les résultats numériques qu'ils ont obtenus avec un appareillage perfectionné.

Chaleur d'immersion de poudres dans différents liquides à 25° C. en cal./gramme.

Liquides	TiO_2	ZrO_2	SiO_2	SnO_2	ZnS	$BaSO_4$	$ZrSiO_4$	Graphite
Eau	1,24	0,754	0,334	0,345	(1,31)	0,517	0,562	1,79
Alcool éthylique .	1,20		0,291					1,69
Acide butyrique .	0,880							
Acétate d'éthyle .	0,850		0,259	0,267		0,395		
Alcool butylique .	0,829		0,235	0,255		0,375		
Nitrobenzène . .	0,666	0,392		0,239			0,281	
CCl_4	0,568	0,339		0,164		0,236	0,270	1,31
C_6H_6	0,351	0,241	0,084	0,111	0,593	0,147	0,174	1,53
Isooctane. . . .	0,247	0,121		0,059			0,128	

Les auteurs présentent aussi leurs résultats en prenant la valeur de la chaleur d'immersion dans l'eau pour unité. Ils commentent les résultats ainsi exprimés de la façon suivante :

Le rapport de la chaleur d'immersion dans le benzène, liquide non polaire, à celle dans l'eau est presque le même (0,25 à 0,32) pour les solides du tableau contenant de l'oxygène. Avec l'isoétane, autre liquide non polaire, ce rapport est aussi constant (0,17 à 0,23).

D'après cela, ces solides peuvent être considérés comme polaires.

Avec le graphite le rapport benzène-eau est beaucoup plus grand (0,85) et ce solide peut être considéré comme non polaire.

Ces auteurs n'ont pas pu comparer directement différents solides par leurs valeurs de chaleur d'immersion dans un même liquide, car il aurait fallu avoir les résultats exprimés en calories ou mieux en ergs par centimètre carré.

Ces mêmes auteurs ont complété (64) la thermodynamique de l'immersion qui avait déjà été amorcée par W. D. Harkins (60) et par W. D. Harkins et R. Dahlstrom (63).

Dans le processus de l'immersion d'une surface solide propre dans un liquide pur, l'énergie de surface solide E_s est remplacée par une énergie d'interface E_{sl} solide liquide. L'énergie perdue $E_s - E_{sl}$ est transformée en chaleur.

Avec l'eau, comme liquide d'immersion, cette perte d'énergie varie de 490 ergs./cm² pour $BaSo_4$ à 850 ergs/cm² pour le silicate de zirconium.

W. D. Harkins et G. Jura (65) ont développé la notion d'énergie d'adhésion et d'énergie d'immersion.

L'énergie totale de surface E_S ou enthalpie H_S d'un solide propre et sec est :

$$H_S = \Sigma_s\left[\gamma_S - T\left(\frac{\partial \gamma_S}{\partial T}\right)_p\right].$$

Si un liquide non poreux est immergé dans un liquide, la surface solide et son énergie disparaissent et sont remplacées par une interface solide-liquide :

$$H_{SL} = \Sigma_{SL}\left[\gamma_{SL} - T\left(\frac{\partial \gamma_{SL}}{\partial T}\right)_p\right]$$

puisque $\Sigma_S = \Sigma_{SL}$ l'enthalpie d'émersion est :

$$H_{E(SL)} = \Sigma\left[\gamma_S - \gamma_{SL} - T\left(\frac{\partial \gamma_S}{\partial T} - \frac{\partial \gamma_{SL}}{\partial T}\right)_p\right]$$

ou par unité d'aire :

$$h_{E(SL)} = \frac{H_{E(SL)}}{\Sigma} = \gamma_S - \gamma_{SL} - T\left(\frac{\partial \gamma_S}{\partial T} - \frac{\partial \gamma_{SL}}{\partial T}\right)_{p.\Sigma}.$$

La variation d'enthalpie est reliée à la variation d'énergie interne par l'équation :

$$\Delta h = \Delta \varepsilon + \Delta(p\nu)$$

et à pression constante :

$$\Delta h = \Delta \varepsilon + p\Delta\nu$$

puisque $\Delta\nu$ est si petit (64) que dans les limites d'erreurs expérimentales on a $h \cong \varepsilon$ la variation d'enthalpie est donnée par la variation d'énergie interne.

L'énergie d'adhésion est la variation d'énergie interne qui se produit quand un liquide est séparé d'un solide, à leur interface, pour donner des surfaces propres.

L'énergie d'adhésion est égale à la somme de la chaleur d'émersion et de l'énergie totale de surface du liquide.

Energie de séparation d'un liquide de la surface d'un solide cristallin en ergs-centimètre carré à 25° C.

Liquides	$BaSO_4$	TiO_2	Si	SiO_2	ZrO_2	SnO_2	$ZrSiO_4$	Graphite	Hg
				A. — Energie d'émersion.					
Eau	490	520	580	600	600	680	850	175	
Alcool éthylique		500		520					
Acétate d'éthyle	370	360		460		530			
Alcool butylique	360	350		420		500			
Nitrobenzène		280			310		430		
CCl_4	220	240			270	320	410		
C_6H_6	140	150		150	190	220	260		123
Isooctane		105			110	120	190		
				B. — Energie d'adhésion.					
Eau	610	640	700	720	720	800	970	295	
Alcool éthylique		550		570					
Acétate d'éthyle	430	420		520		590			
Alcool butylique	410	400		470		550			(195)
Nitrobenzène		360			390		510		
CCl_4	280	300			340	380	470		
C_6H_6	210	220		220	260	280	330		193
Isooctane		155			160	170	240		160

L'énergie de séparation de solides hydrophiles conduit à deux relations importantes :

1. Si les solides sont rangés dans un ordre croissant d'énergie de séparation d'avec l'eau, ils sont aussi rangés dans cet ordre pour les autres liquides.

2. Si les liquides sont rangés dans l'ordre décroissant d'énergie

par rapport à un solide (par exemple TiO_2) ils sont rangés pour les autres solides.

Ces relations sont non spécifiques ou physiques plutôt que spécifiques et chimiques.

De son côté, S. Brunauer (24), p. 239 et 390, cite des résultats de mesures de chaleur d'immersion exprimés malheureusement en calories par gramme de charbon de bois et de gel de silice.

Liquide	Charbon de bois			Gel de silice (3)
	(1)	(2)	(3)	
H_2O	12,4	—	8,4	16,0
$(C_2H_5)O$	28,3	—	—	—
C_6H_6	29,4	32,7	21,0	11,2
CS_2	30,2	31,2	29,5	6,7
C_2H_5OH	28,4	23,3	—	—
CH_3OH	30,2	—	—	—
$C_2H_2Cl_4$	32,8	—	—	—
$C_6H_5NO_2$	—	—	27,1	14,3
CCl_4	—	—	20,0	6,3
Ether de pétrole	—	—	23,8	4,3

(1) Andrews et Berl.
(2) Bartell et Fu.
(3) Culberton et Winter.

S. Brunauer explique la différence du comportement du gel de silice et du charbon de bois de la manière suivante :

« ...SiO_2 est construit avec des ions et les forces d'interaction entre les ions et les grands moments dipolaires des molécules d'eau adsorbées dépassent les forces de dispersion qui agissent entre SiO_2 et les molécules organiques adsorbées. Le nitrobenzène a une presque aussi grande chaleur de mouillage que l'eau pour le gel de silice mais le nitrobenzène n'est pas simplement une molécule très polarisable, il a aussi un grand moment dipolaire.

Le charbon de bois, d'autre part, est non ionique et ainsi les forces de dispersion entre les molécules organiques très polarisables et la surface de carbone dépassent la somme de petites forces de dispersion et des forces quelque peu plus grandes d'orientation qui existent entre l'eau et la surface de carbone. Ceci est naturellement une explication qualitative grossière mais probablement correcte. »

Il se peut, suivant N. A. de Bruyne (26) que les différentes propriétés des surfaces solides puissent s'expliquer par les forces d'orientation et de dispersion.

Dans cet ordre d'idées, il faut signaler que dès 1937 B. W. Iliin, A. A. Leontiew et S. W. Bragin (71) ont apporté une contribution fort intéressante à l'expression de la nature des forces d'immersion.

Les mesures furent effectuées sur des échantillons de $BaSo_4$ de différentes finesses obtenues par la méthode de Von Weimarn (145).

Par mélange de solutions de sulfocyanate de baryum et de sulfate de manganèse ou de cobalt de concentrations différentes on obtient une précipitation de $BaSo_4$ de grosseurs de grains variables.

$$Ba(CNS)_2 + MnSO_4 \rightarrow \underline{BaSo_4} \downarrow + Mn(CNS)_2$$

ou :

$$Ba(CNS)_2 + CoSo_4 \rightarrow \underline{BaSo_4} \downarrow + Co(CNS)_2.$$

Les liquides d'immersion furent l'eau, l'alcool éthylique et le tétrachlorure de carbone.

Concentration des solutions réactionnelles	Q chaleur d'immersion de cal/g.			Surface cm²/g.
	H_2O	C_2H_5OH	CCl_4	
1/500 N	0,09	—	—	2 200
1/500	—	0,06	0,04	2 900
1/100	0,13	—	—	3 300
1/50	0,17	—	—	4 300
1/100	0,21	—	—	5 400
1/20	—	0,12	0,09	5 900
1/50	—	—	0,09	6 100
3/20	0,26	—	—	6 800
1/10	0,28	—	—	7 300
1/10	0,32	0,16	0,13	8 100
3/25	0,38	0,20	0,15	9 800
3/20	0,47	0,25	0,19	12 300
18/100.	0,53	0,28	0,22	13 800
1/5	0,60	0,31	0,24	15 700

Si on construit le graphique de Q en fonction de la surface, les points se placent suivant trois droites passant par l'origine. Les pentes par ordre décroissant se classent : 1° eau, 2° alcool éthylique, 3° tétrachlorure de carbone.

La pente de ces droites exprime la valeur de la chaleur d'immersion en petites calories par centimètre carré de surface de $BaSo_4$:

H_2O	$3{,}8 . 10^{-5}$
C_2H_5OH	$2 . 10^{-5}$
CCl_4	$1{,}5 . 10^{-5}$

Miss A. A. Leontiew apporte une vue nouvelle sur les phénomènes d'immersion.

Suivant son développement théorique, l'énergie totale d'interaction entre les ions du réseau cristallin et le liquide dipolaire (eau) consiste en :

1° et principalement un effet électrostatique entre le dipôle rigide et le réseau ;

2° l'effet de dispersion en accord avec les idées de M. Polanyi et F. London (113) et (89) ;

3° l'effet d'induction (82) et (18).

Dans le cas de liquides polaires et d'adsorbant cristallin à réseau ionique l'effet électrostatique de dipôle prévaut sur les autres effets.

Un calcul approximatif de l'effet de dispersion de London pour le système $BaSo_4$/eau avec une surface de 16 000 cm^2/g. est égal à environ 0,03 cal./g.

Le travail d'arrachement de la première couche adsorbée peut être représenté par l'expression :

$$(1) \qquad W = \int_{r_0}^{\infty} \frac{N.2\mu.\Sigma e.dr}{r^3} = \frac{N.\mu.\Sigma e}{r_0^2}.$$

μ moment dipolaire,

r_0 distance entre le centre de l'ion et le centre du dipôle,

N nombre d'ions à la surface de la poudre.

En évaluant N et r_0 Miss A. A. Leontiew arrive finalement aux résultats suivants :

Aire	Travail calculé	Chaleur d'immersion mesurée
—	—	—
15 700 cm^2	0,54 cal./g.	0,60 cal./g.
2 200 cm^2	0,08 cal./g.	0,09 cal./g.

Les valeurs calculées sont de l'ordre de grandeur des valeurs mesurées.

5. **Influence de l'aire.** — Dès 1899 Ercolini (45) notait la relation entre l'effet Pouillet et la finesse de la poudre.

Il revient à Gore (57) dès 1894 d'avoir acquis une notion saine des phénomènes qui accompagnent l'immersion d'un solide pulvérulent dans un liquide.

Il fit des expériences d'immersion de poudre de silice et d'alumine dans des solutions aqueuses en vue de trouver l'influence de la substance en solution. Gore a montré qu'une poudre a la propriété d'enlever d'un liquide une partie de la substance qui y est en solution.

Gore établit que l'action est uniquement de surface et il suggère le premier que si la relation entre l'élévation de la température et l'aire

de la poudre était connue la méthode pourrait être employée pour mesurer l'aire d'une poudre.

C. E. Linebarger (87) a montré que dans le cas de l'eau et la silice l'effet calorifique est proportionnel à la finesse de la poudre. Cette conclusion repose sur peu d'expériences : 2 échantillons de silice à différents degrés de finesse et est directement opposée aux conclusions de Martini (94) qui prétend que le degré de finesse de la poudre n'influence pas les résultats de façon notable.

Il est à noter que malgré le petit nombre de ses déterminations C. E. Linebarger est arrivé à une juste conclusion car il travaillait avec des poudres sèches et à température exactement égale à celle du liquide.

En 1935, H. Herbst (67) publiait un travail sur « la détermination des surfaces de poudres en connexion avec la chaleur de mouillage, et un appareil pour déterminer la chaleur de mouillage des surfaces métalliques lisses par l'huile ».

De leur côté, F. E. Bartell et Y. Fu (11) travaillaient dans ce sens avec des formules erronées.

Enfin, en 1944, W. D. Harkins et G. Jura (65) publiaient une méthode de mesure des aires de poudres cristallines non poreuses qui consiste à mesurer la chaleur d'immersion dans l'eau d'une surface solide recouverte de molécules d'eau. L'énergie libérée correspond à l'énergie de surface de l'eau qui disparaît et qui est égale à 118,5 ergs/cm^2 à 25° C. En divisant la valeur trouvée pour la chaleur d'immersion de la poudre préparée par cette valeur on obtient directement l'aire.

Ces résultats sont en harmonie avec les autres méthodes de mesure d'aire de solide pulvérulent.

Sur un même échantillon de TiO_2 la méthode d'immersion a donné 13,8 m^2/g. et une détermination par adsorption d'azote à basse température a donné 13,9 m^2/g. (44).

6. Application de la mesure de la chaleur d'immersion à l'étude de différentes substances et de différents phénomènes. — a) *Charbon.* — La mesure de la chaleur d'immersion de différents charbons par différents liquides a été l'objet de nombreux travaux.

J'ai déjà signalé les travaux de qualités très différentes de :

H. Gaudechon (54).

K. Andress et E. Berl (4).

J. L. Culbertson et L. L. Winter (31).

D. H. Bangham et R. I. Razouk (8).

Des appareillages pour ces mesures ont été décrits par :

W. A. Patrick et F. V. Grimm (105)

et H. Burstin et J. Winkler (27).

Il faut signaler tout particulièrement R. I. Razouk pour son travail

« The heat of wetting of wood-charcoal by means of some common liquids » (117).

Les résultats exprimés en calories par gramme de charbon de bois figurent dans les deux tableaux suivants :

Immersion dans l'alcool méthylique :

0° C. . . .	16,4
20° C. . . .	16,6
30° C. . . .	16,0
40° C. . . .	15,7

Liquides	Température	Qualité	
		1	2
Eau	30° C	3,7	2,9
Alcool méthylique	30	17,0	15,0
Alcool éthylique	30	15,1	13,4
Alcool *n*.propylique	30	12,8	9,2
Alcool *n*.butylique	30	9,3	6,2
Alcool isopropylique	25	7,3	
Benzène	25	12,2	
Pyridine	25	15,3	
CCl_4	25	1,5	

R. Ruyssen (122) et Brunauer (24) ont également étudié la chaleur d'immersion des charbons, tandis que M. Pesez et R. Berret (110) faisaient, par cette méthode, un classement de charbons décolorants de différentes qualités.

b) *Lubrification.* — W. Bachmann et C. Brieger (7) ont mesuré la chaleur de mouillage de l'huile sur le métal et sa relation avec la lubrification. Ils ont mesuré l'accroissement de l'effet calorifique dû à de petites quantités d'acides gras libres dans l'huile.

c) *Etude des sols et terres.* — H. Janert (72) a étudié le phénomène pour différentes terres.

H. E. Patten (107) a étudié la chaleur de mouillage de différents sols mouillés par de l'eau.

Sol	Aire cm²/g.	Chaleur dégagée	
		cal./g.	cal./cm²
Coarse quartz	97	0,150	0,00155
Fine quartz	740	0,386	0,000522
Norfolk sand	300	0,347	0,00116
Hudson river sand	345	0,179	0,000519
Galveston Clay	3 280	3,79	0,00116

Et H. A. Wadsworth (142) a étudié dans « Some thermal phenomene in a selected Hawaïan Soil » la chaleur d'immersion résultant du mélange de différentes quantités de sol sec et humide.

Sol humide en g.	Sol sec en g.	Accroissement de température °C	Chaleur dégagée cal.	o/o d'humidité
35	5	0,65	10,9	20,1
30	10	1,75	28,0	16,6
25	15	2,24	34,2	13,6
15	25	2,55	35,7	7,8
10	30	4,05	47,0	5,0
5	35	4,20	52,9	2,3

Ces deux tableaux sont extraits de l'ouvrage de J. M. Dallavalle : « Micromeritics » (33).

H. A. Wadsworth a également étudié systématiquement les facteurs influençant la chaleur d'immersion des sols (143).

d) *Chaleur de mouillage et constante diélectrique.* — Signalons qu'en 1924, W. Tarasoff a cherché une corrélation entre la chaleur de mouillage et la constante diélectrique : « Benetzungswärme und Dielektrizitätskonstante » (133).

e) *Métallurgie.* — Dans une étude de poudres de fer destinées à fabriquer des aimants permanents à grand champ coercitif, L. Weil (144) a utilisé la mesure de la chaleur d'immersion comme détermination de la texture de ces poudres.

f) *Pigments.* — W. D. Harkins et R. Dahlstrom (63) et L. W. Ryan, W. D. Harkins et D. M. Gans (123) ont étudié le mouillage des pigments et d'autres poudres par la méthode de la chaleur d'immersion.

Ces auteurs ont établi que, si un pigment propre et sec est immergé dans un liquide, une quantité de chaleur est libérée, quantité qui augmente avec l'augmentation de polarité du liquide ou avec l'augmentation de la polarité de certains groupes de la molécule du liquide.

Ainsi l'énergie d'immersion de plusieurs poudres dans l'eau est de 3 à 4 fois supérieure à celle dans le benzène ou dans d'autres liquides organiques non polaires.

L'énergie d'immersion d'un pigment dans un liquide est beaucoup augmentée par la présence d'une petite quantité de liquide polaire.

L'énergie d'immersion E_i est reliée à la chaleur dégagée Q et aux énergies de surface du solide E_S et d'interface solide-liquide E_{SL} par les relations :

$$E_i = Q = E_S - E_{SL}.$$

Energies totales d'immersion de différentes poudres en calories par gramme.

Liquide	TiO_2	SnO	ZnO	SiO_2	SO_4Ba
Eau	1,15	0,685	1,18	0,803	0,897

En valeur relative en posant eau = 1.

	TiO_2	SnO	ZnO	SiO_2	SO_4Ba
Eau	1	1	1	1	1
Acide butyrique	0,77	—	—	0,93	—
Acétate d'éthyle	0,70	0,74	0,63	0,78	0,73
Alcool butylique	0,67	0,78	0,59	0,69	0,76
Acétone	0,58	—	—	—	—
CCl_4	0,46	0,47	—	—	—
C_6H_6	0,34	0,32	0,25	0,26	0,26

Calories par gramme de TiO_2.

C_6H_6 sec				0,39
0,06 o/o	raw linseed oil	+ 99,94	o/o C_6H_6	0,63
0,1 »	boiled linseed oil	+ 99,9	»	0,71
0,1 »	kettle bodied linseed oil	+ 99,9	»	0,74
0,85 »	boiled linseed oil	+ 99,15	»	0,75
0,10 »	blown linseed oil	+ 99,9	»	0,78

La quantité de chaleur libérée par les solutions d'huile de lin augmente avec le degré d'oxydation de l'huile.

Effet de l'eau sur l'énergie d'immersion de TiO_2 *dans* C_6H_6.

Eau par gramme de poudre	Energie d'immersion cal./gramme
0,00 moles	0,390
$1,61.10^5$ »	0,593
3,35 »	0,762
8,06 »	0,998
15,60 »	1,120

Dans un travail effectué au Laboratoire Fédéral d'Essai des Matériaux annexé à l'Ecole Polytechnique Fédérale de Zurich publié en juillet 1931 sous le titre « Untersuchungen über Greuzflächen beziehungen zwischen der festen und der flüssigen Phase von Suspensionen unter besonderer Berücksichtigung anstrichtechnischer Pro-

bleme » H. Geret (55) a mesuré quelques chaleurs d'immersion de pigments en relation avec le problème technique de la peinture.

Le tableau suivant est extrait de son travail. Les chaleurs sont exprimées en calories pour 10 g.

	Méthanol	CCl_4
TiO_2	7,1	4,7
Graphite.	2,8	4,0
	Huile de lin	
TiO_2	6,2	
Blanc de zinc	1,6	

W. W. Ewing (47) a mesuré la chaleur d'immersion d'un oxyde de zinc dans différents liquides.

Les résultats numériques sont :

Liquide	Chaleur d'immersion cal./g.
Nujol	0,20
Benzène	0,56
Xylène	0,64
Pyridine	0,82
Huile de lin	2,00
1,5 o/o d'oléate de zinc dans benzène	1,28
5 o/o d'oléate de zinc dans benzène	0,90
Eau	1,12

L'oxyde de zinc avait une surface spécifique de 1,8 m^2/g. et était dégazé par chauffage à 500° C sous un vide de 5.10^{-5} mm. de mercure pendant plusieurs heures.

Une vue d'ensemble de la question est exposée dans l'article « Theoretical and practical aspects of wetting » de A. O. Allen, A. Knoll, L. W. Ryan et C. Murray (2).

g) *Renforcement du caoutchouc.* — Les mesures de chaleurs d'immersion ont été appliquées à l'étude du renforcement du caoutchouc par le carbon-black.

Le renforcement est supposé être en relation avec l'activité de la surface et l'énergie d'adhésion entre les surfaces de la poudre et du caoutchouc.

Hock et ses collaborateurs ont fourni une importante contribution à l'étude de ces phénomènes (68).

Hock suppose que pendant l'extension il y a destruction de l'interface pigment-caoutchouc.

L'énergie libre est $-\Delta F = S_{12} - S_1 - S_2$ (d'après Dupré).

Cette quantité est la fonction « A » de Hock.

En travaillant avec des concentrations de plus en plus faibles du pigment, il est possible d'extrapoler les résultats à la valeur théoriquement maximum obtenue pour une charge nulle. Cette valeur A_0 est celle qu'on pourrait obtenir si les conditions idéales de contact entre pigment et caoutchouc existaient.

D'autre part, Hock définit une grandeur V égale à l'énergie totale d'interface poudre-caoutchouc ; il détermine de la même façon la valeur-limite V_0.

Hock compare ces deux grandeurs en formant le rapport $\frac{A_0}{V_0}$ qu'il dit être le rapport de l'énergie libre d'adhésion à l'énergie totale d'immersion qu'il trouve être approximativement égal à 0,5, valeur de l'ordre de grandeur du rapport de l'énergie libre de surface à l'énergie totale de surface liquide/air pour différents liquides.

Le rapport $\frac{A_C}{A_0}$, du renforcement obtenu à différentes concentrations à celui obtenu pour des conditions idéales, est d'un grand intérêt pratique, mais difficile à déterminer avec précision.

Les travaux de Hock et de ses collaborateurs ont été analysés par C. C. Davis (37).

Beaucoup de critiques ont été formulées contre ce travail.

Steele (128) objecte que Hock admet le total déplacement du caoutchouc par le benzène pendant le mouillage, mais n'en donne pas la preuve.

D'autre part, les travaux de Ryan, Harkins et Gans (123) ont mis en lumière la très grande répercussion de traces d'impuretés sur le résultat des mesures de chaleurs d'immersion. Dans un mélange aussi complexe que celui du caoutchouc et du carbon-black, les effets calorifiques observés peuvent n'avoir aucune relation avec les quantités supposées mesurées.

Blake (17) pense que les chaleurs mesurées par Hock sont dues à l'adsorption d'acide gras.

Vellinger (140) impute la principale activité des interfaces aux impuretés.

Cependant, il faut dire, pour la défense de Hock, que :

1° Il a constaté que la chaleur d'immersion augmente avec l'âge

des échantillons de caoutchouc-carbon-black ce qui s'explique difficilement par l'action des impuretés.

2° Il a eu le mérite d'appliquer la méthode microcalorimétrique à la mesure de l'activité de surface d'un « filler ». Cette activité, indique J. Weiss (146), pourrait être mesurée par la chaleur d'immersion de la charge dans un liquide standard tel que le benzène ou le dioxane.

Signalons enfin que beaucoup d'autres chercheurs ont apporté leur contribution à la mesure de la chaleur d'immersion.

N'ayant pas eu l'occasion de les citer au cours de cette revue bibliographique, j'en donne la liste pour mémoire :

(14) Bellati, 1900.
(152) A. M. Williams, 1916-1918.
(78) A. B. Lamb et A. S. Coolidge, 1920.
(43) A. Dunstan, F. B. Thole, F. G. Remfry, 1924.
(104) W. A. Patrick et C. E. Greider, 1925.
(22) F. E. Broowne et J. H. Mathews, 1926.
(30) A. S. Coolidge, 1926.
(93) R. Macy, 1931.
(120) P. Rehbinder, M. Lifetz, M. Rimskaja, 1934.
(102) S. Papkov et V. Kargin, 1937.
(48) W. W. Ewing, 1939.
(21) E. Boyd et W. D. Harkins, 1939.
(70) B. O. Il'in, A. V. Kiselev, 1939.
(99) P. B. Muller, 1943.

CHAPITRE II

Etude expérimentale.

1. Choix du type de microcalorimètre. — La variation d'enthalpie d'immersion d'un solide pulvérulent est mesurée par le dégagement de chaleur qui se produit dans le système poudre-liquide lors de l'immersion.

Cette mesure exige un microcalorimètre, c'est-à-dire un calorimètre capable de mesurer de façon précise de très petites variations de température.

Les microcalorimètres qui permettent une telle mesure sont, en principe, de types classiques.

W. Swietoslawski, dans un ouvrage très documenté *Microcalorimetry* (132), a passé en revue la plupart des types de microcalorimètres.

Sa bibliographie peut être complétée par les quelques noms suivants :

Calorimètres rotatifs :

1° F. A. Askew, N. S. Jackson, O. Gatty et J. H. Wolfender (6).

2° S. G. Lipsett, F. M. G. Johnson et O. Maass (88).

Calorimètres type orthodoxe (Berthelot) :

3° D. R. Stull (129).

4° D. H. Andrews (5). Le corps est constitué par deux sphères concentriques de cuivre.

5° E. Haworth et D. H. Andrews (66). Le récipient de cuivre plaqué or est soutenu par des chevilles de bois dans un lourd cylindre de cuivre plaqué or.

6° F. Barry et E. P. Barret (9). Le récipient est en laiton.

7° W. D. Harkins et R. Dahlstrom (63). Le corps est constitué par un vase Dewar.

Les conditions auxquelles doit satisfaire l'appareil sont :

1. Adiabatisme.
2. Identité de la température du liquide et de la poudre avant immersion.
3. Agitation du liquide pour obtenir l'uniformité de la température finale.
4. Régularité de l'agitation pour que le dégagement de chaleur dû à l'agitation soit uniforme.
5. Petite valeur du rapport du volume de la poudre au volume du liquide pour que le rapport des viscosités avant et après immersion soit aussi voisin que possible de l'unité.
6. Précision des mesures de différence de températures.
7. Apport au système d'une quantité de chaleur connue.

J'ai construit un microcalorimètre qui tend à satisfaire au mieux à cet ensemble de conditions. Il est du type classique Berthelot, mais toutes les parties ont été étudiées pour assurer la grande sensibilité et la grande précision qu'exigent les mesures.

2. **Le montage.** — Le montage comprend 4 parties principales :

A. Une enceinte thermiquement isolée.

B. Le corps du microcalorimètre.

C. Un circuit électrique de chauffage.

D. Un système de mesure de la température : circuit électrique et enregistreur photographique.

A. *L'enceinte.* — La solution classique au problème de la constance de la température est de placer l'enceinte dans un thermostat. De cette façon, la température reste égale à $\theta° \pm \varepsilon$, θ étant la température désirée et ε une fraction de degré qui peut être rendue très petite, mais jamais nulle. Les oscillations, si petites soient-elles, constituent un inconvénient grave quand le phénomène calorifique à mesurer est très petit et de courte durée.

J'ai donc éliminé l'usage d'une régulation de la température. La solution la meilleure, dans le cas particulier considéré, est d'utiliser une enceinte à enveloppes multiples inspirée des travaux de Tian dans ce domaine (135) placée dans une salle où les variations de température sont très lentes : une cave.

Exemples de relevés de la température de la cave où j'ai opéré à différents jours :

Heure	Température
9 h.	16°26
9 h. 30	16,38
10 h.	16,39
10 h. 30	16,44
11 h.	16,46
11 h. 30	15,46
12 h.	16,52

Heure	Température
13 h.	16°48
13 h. 30	16,58
14 h.	16,68
14 h. 30	16,70
15 h.	16,69
15 h. 30	16,64
16 h.	16,61
16 h. 30	16,65

Heure	Température
9 h. 15	15°01
9 h. 35	15,07
15 h.	15,25
15 h. 40	15,27
17 h.	15,27
18 h.	15,28

Heure	Température
15 h.	16°52
16 h.	16,74
16 h. 30	16,65
17 h.	16,72
17 h. 30	16,64
18 h.	16,67

De cette façon il est possible d'arriver, au bout d'un temps plus ou moins long. et c'est là le principal inconvénient de cette solution, soit à l'équilibre thermique, soit à une extrêmement faible variation continue de la température avec le temps, si faible qu'elle n'exclut pas la possibilité d'effectuer correctement une mesure.

L'enregistrement n° 1 montre :

en A : l'équilibre thermique atteint,

en B : des oscillations thermiques petites mais qui rendent impossible toute mesure précise.

L'enregistrement n° 2 montre :

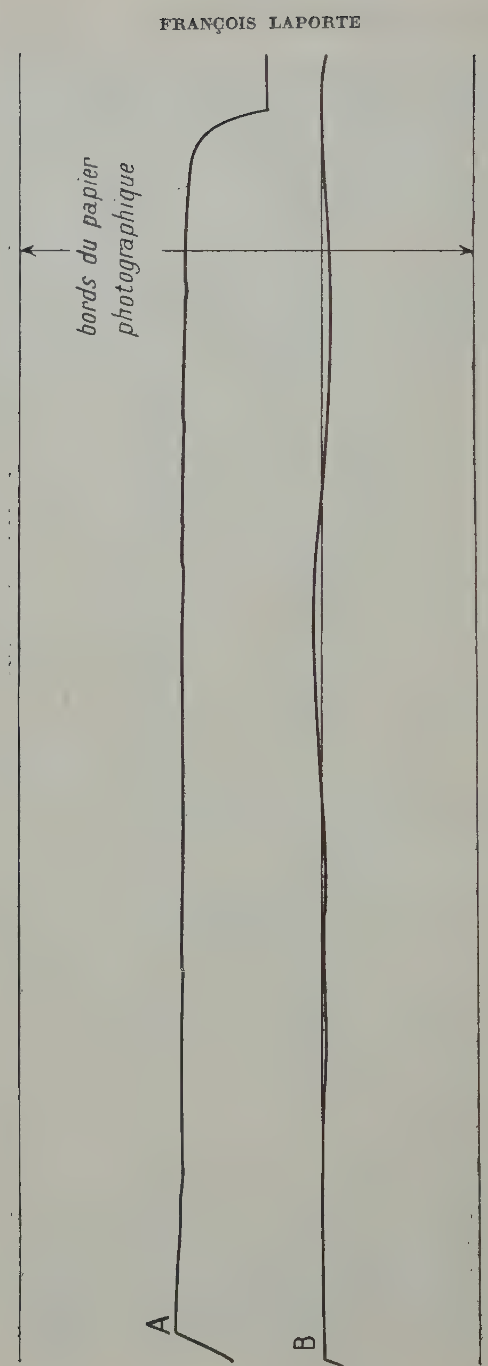
en A : l'équilibre thermique,

en B : un dégagement de chaleur produit par immersion.

L'enregistrement n° 3 montre :

en A : une extrêmement faible variation de la température avec le temps,

en B : un dégagement de chaleur produit par effet Joule.

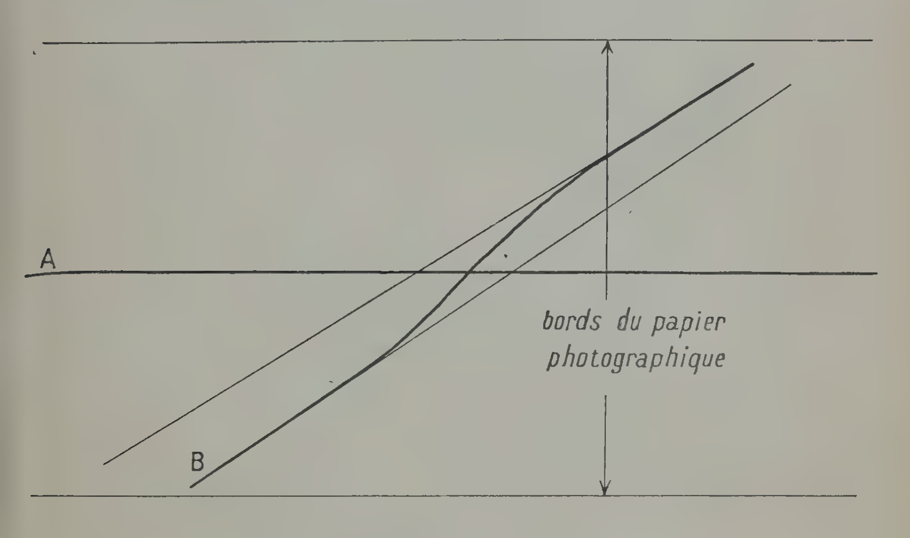


Enregistrement nº 1.

L'enceinte est formée d'un grand vase Dewar d'une capacité de 5 litres placé dans un cylindre de laiton de diamètre 280 mm. L'intervalle entre eux est rempli de laine de verre.

Le cylindre de laiton est placé dans une caisse en bois, remplie de sciure de bois. Un revêtement extérieur de feutre complète l'isolement thermique de l'enveloppe.

L'enceinte, ouverte à la partie supérieure, est fermée par un bouchon de matière isolante dure, un empilage de 5 épaisseurs d'Isorel isolant. Un couvercle de bois à double fond, rempli de laine de verre, coiffe la caisse de bois (voir fig. 4).



Enregistrement n° 2.

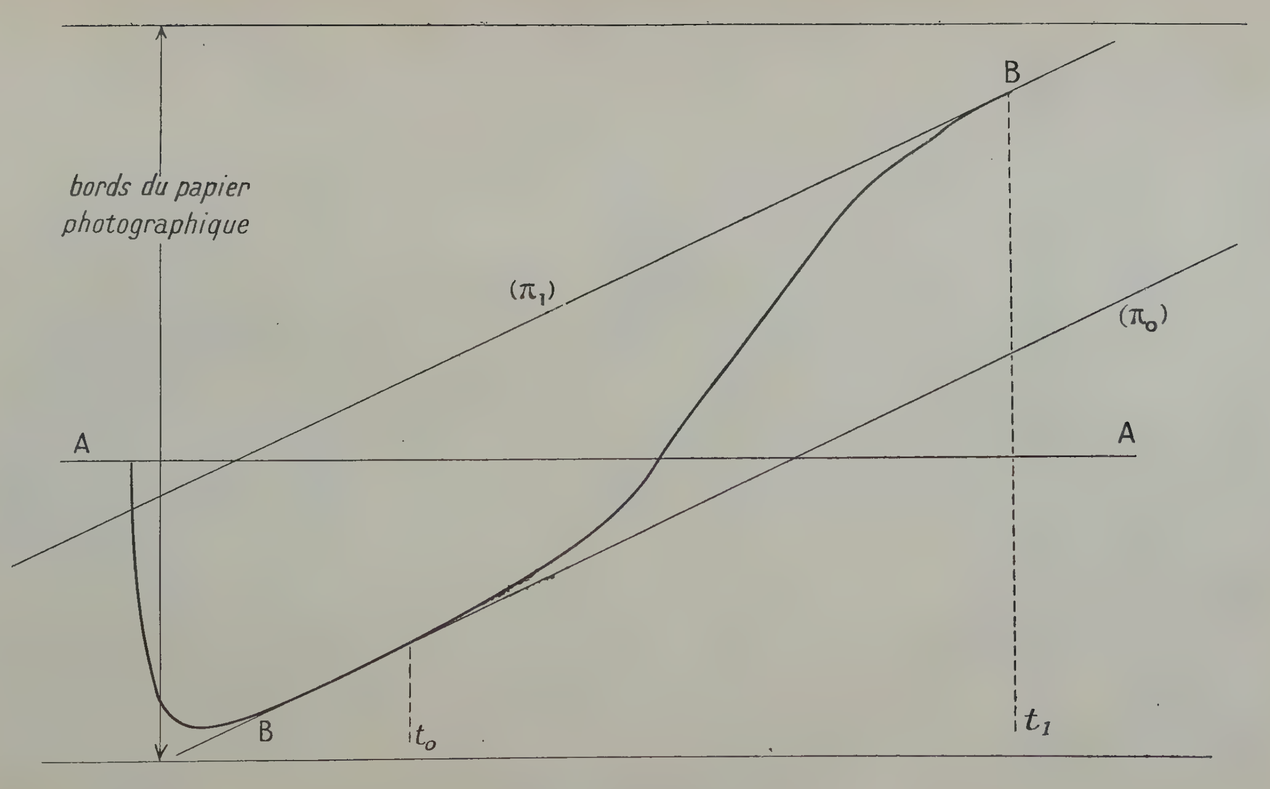
B. *Le corps du microcalorimètre.* — 1° Le corps du microcalorimètre est constitué d'un vase Dewar de diamètre intérieur 60 mm. et de profondeur utile 150 mm.

Ce vase Dewar contient les 200 cm³ du liquide pur dans lequel aura lieu l'immersion et les organes suivants :

a) un agitateur formé d'une tige de verre Pyrex terminée par 4 ailettes inclinées à 45° sur le plan horizontal ;

b) une branche du couple thermo-électrique constitué par un tube de Pyrex fermé à son extrémité, de diamètre extérieur 14 mm. dans lequel sont logées les soudures du couple ;

c) un tube de verre de diamètre extérieur 8 mm. contenant une résistance chauffante, de forme convenable pour diminuer les pertes de chaleur suivant le tube lui-même ;



Enregistrement nº 3.

d) la poudre est enfermée dans une ampoule de verre Pyrex mince, très amincie à sa base et interchangeable car l'ampoule est cassée à chaque mesure. Pour que, par cassure, le liquide pénètre dans l'ampoule, on y a fait le vide ;

e) un support initialement en verre Pyrex maintient l'ampoule en une position fixe et sert à casser le fond de l'ampoule par un choc transmis de l'extérieur. La résistance mécanique du support de Pyrex s'est révélée insuffisante et le Pyrex a été remplacé par du laiton.

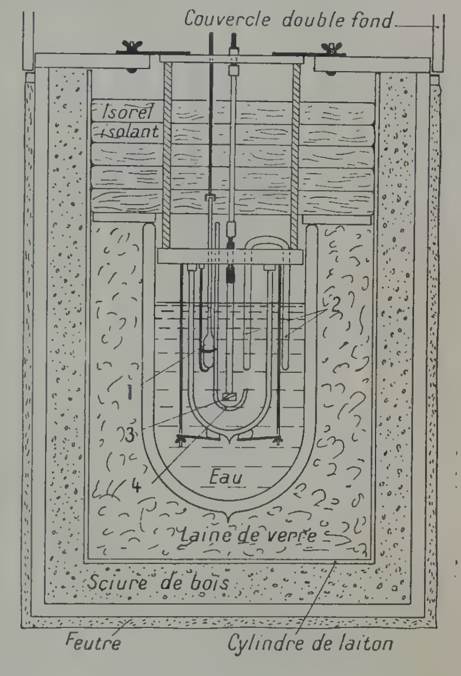


Fig. 4.

1, ampoule et poudre ;
2, thermocouple ;
3, agitateur ;
4, résistance chauffante.

2° La poudre placée dans l'ampoule de verre mince à l'intérieur du liquide prend la température du liquide.

3° L'agitateur est entraîné par un moteur électrique placé à l'extérieur. La transmission du mouvement se fait par un arbre en Pyrex pour éviter tout transport de chaleur par conductibilité. Le moteur est refroidi par un courant d'air.

4° La régularité de l'agitation est assurée par un moteur électrique Lip alimenté par un courant de 110 volts 50 périodes, d'une puissance de 9 watts, à régulation synchrone, démultiplié pour obtenir la vitesse de 60 tours-minute.

5° Le volume occupé par la poudre est d'environ 10 cm^3 ; le volume du liquide est d'environ 200 cm^3.

6° Les différences de température sont mesurées par un multicouple thermo-électrique relié à un galvanomètre et à un potentiomètre.

7° L'apport d'une énergie calorifique connue dans le microcalorimètre se fait par une résistance chauffante logée dans un tube de verre immergé dans le liquide et alimenté par le circuit électrique de chauffage.

C. *Le circuit électrique de chauffage.* — Ce circuit a pour objet

le dégagement par effet Joule dans le microcalorimètre, d'une quantité d'énergie calorifique connue avec précision.

L'énergie calorifique W_0 dégagée par le passage d'un courant électrique d'intensité I (ampères) pendant le temps t (secondes) dans une résistance R (ohms) aux bornes de laquelle prend naissance une chute de potentiel E (volts) est égale à :

$$RI^2t.$$

Pour éliminer l'erreur de température, il est préférable d'éliminer R et de prendre pour valeur de W_0 :

$$EIt.$$

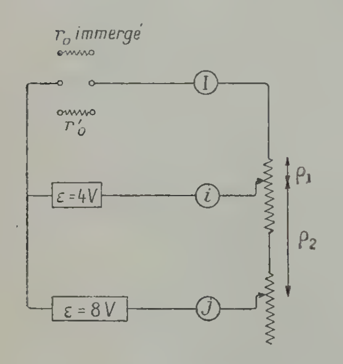


Fig. 5.
Circuit de chauffage.

W_0 est obtenu en joules.

Pour obtenir une valeur précise de W_0 il faut :

mesurer E pendant le temps de chauffage ;

s'assurer de la constance de I ;

connaître t avec précision.

Le circuit électrique de chauffage comprend donc :

1° Une résistance en fil de manganine (R = 92 ohms) dont l'enroulement, sous un faible encombrement et isolé par un vernis spécial, est logé à l'intérieur d'un tube de Pyrex recourbé de telle sorte que le dégagement de chaleur se fasse dans le liquide.

De ce tube sortent quatre fils. Deux fils servent à l'alimentation. Deux fils de diamètre plus grand servent à mesurer la chute de potentiel E aux extrémités de la résistance R.

2° Le circuit électrique de mesure de E comprend un potentiomètre et un galvanomètre de zéro.

Le potentiomètre, modèle Chauvin et Arnoux, permet de mesurer des différences de potentiel allant jusqu'à 1,100 volt par bonds de 0,0005 volt.

3° Pour obtenir un courant de chauffage d'intensité constante, j'ai appliqué le montage préconisé par Bedeau (13) (fig. 5).

Si on appelle :

s la résistance intérieure de l'accumulateur de 4 volts,

r la somme des résistances $r_0 + \rho_1$.

R la résistance indiquée ρ_2,

le calcul donne la relation :

$$\frac{\Delta I}{I} = \frac{\Delta E}{E} \frac{s(R + r)}{(R + r)s + Rr}$$

en remplaçant les lettres par leurs valeurs :

$$s = 0,1$$
$$R = 700$$
$$r = 292$$
$$\frac{\Delta I}{I} = \frac{\Delta E}{E} \frac{1}{2\,000} \text{ environ.}$$

Une forte variation relative de E de $\frac{1}{10}$ entraîne une variation relative de $\frac{1}{20\,000}$ sur l'intensité I.

Avant d'alimenter la résistance immergée r_0 il faut s'assurer de la constance du débit de l'accumulateur. Un inverseur dipolaire permet de faire débiter le courant dans la résistance r'_0 extérieure au microcalorimètre et égale à r_0.

3° Le temps est mesuré par un compte-secondes au 1/5 de seconde. La durée du chauffage est de l'ordre de 10 minutes.

Précision de la mesure de W_0.

Sachant que :

$E = 0,9$ V	$I = 0,009$ A	$t = 600$ sec.
$\Delta E = 0,0005$	$\Delta i = 0,000002$	$\Delta t = 1$

on a :

$$\frac{\Delta W_0}{W_0} = \frac{1}{1\,000} \text{ environ.}$$

D. — *Le système de mesure de la température.* — Le système a été conçu pour faire des mesures de variation de température et non des mesures absolues de température.

Un circuit électrique comprend un multicouple, un potentiomètre, un galvanomètre. Le spot du galvanomètre est reçu sur un enregistreur photographique.

Les alliages BTE et CTE des Aciéries d'Imphy donnent une f. é. m. très élevée. Les fils de ces alliages que j'ai utilisés donnaient une f. é. m. de 60 µV par degré entre 10° et 20° C.

Pour obtenir le meilleur rendement électrique et thermique d'un thermocouple, il faut respecter la relation qui existe entre la résistivité des fils, leur conductibilité thermique, le nombre de soudures, la résistance totale du circuit (galvanomètre compris).

Cette étude a été faite par plusieurs auteurs dont Tian (135), Whipp (148) et plus récemment par J. Tonnelat (137).

Le calcul fait intervenir, d'une part, des données sur lesquelles on ne peut agir, et d'autre part, des grandeurs qui peuvent être choisies.

Les données sont :

1° La longueur des fils du couple qui est déterminée par les dimensions de l'appareil ($l=30$ cm.).

2° La conductibilité électrique des fils :

BTE	. . . .	80 μΩ/cm²/cm.
CTE	. . . .	48

3° La conductibilité thermique des fils :

BTE	. . . .	0,05 cal./deg./cm./sec.
CTE	. . . .	0,05

Les valeurs qui peuvent être choisies sont :

1° Le diamètre des fils.

2° Le nombre des soudures.

3° Leur arrangement (série et parallèle).

4° La résistance intérieure du galvanomètre.

Pratiquement, mon choix n'a pas été entièrement libre, car :

1° Le résultat du calcul a indiqué une différence de diamètre des fils pratiquement négligeable : j'ai pris $\varnothing = 2/10$ mm.

2° Le nombre des soudures est limité par l'encombrement. Il est de 104, 52 soudures dans chaque branche du thermocouple. La résistance du couple est de 2 048 Ω.

3° L'arrangement en série est le meilleur.

4° Le choix de galvanomètres très sensibles était réduit. J'ai adopté un galvanomètre AOIP de résistance 2 670 Ω, de sensibilité $7{,}7 \cdot 10^{-10}$ ampères par millimètre sur échelle placée à 1 m.

Les soudures furent des soudures autogènes électriques qui donnent un très bon résultat.

L'isolement des fils, qui est de grande importance, a été réalisé au moyen d'un vernis glyptal qui, polymérisé, présente de hautes qualités isolantes.

Dans le circuit du thermocouple et du galvanomètre se trouve un potentiomètre de haute précision à courant continu MECI type SK spécialement conçu pour la mesure précise de petites f. é. m. jusqu'à 160 mV. Comme le fait remarquer Y. Doucet (41) qui a utilisé cet appareil pour des mesures de cryoscopie de précision, le dispositif dit « à pont double » reporte ingénieusement les résistances de contact dans le circuit du galvanomètre où elles sont sans grande importance. Le cadran de la résistance à fil permet d'apprécier 0,1 μV.

L'utilisation d'un appareil d'une si haute sensibilité nécessite des précautions pour éviter les f. é. m. de contact des connexions et les effets de température. Les piles de tarage, la pile étalon, les fils de connexion sont calorifugés. La masse du galvanomètre est reliée à la masse du potentiomètre. Son emploi est aussi sûr et beaucoup plus pratique que celui du montage Hausrath.

Ce potentiomètre a été prévu pour fonctionner avec un circuit de galvanomètre parcouru par un courant nul.

La nécessité d'observer de façon continue le phénomène qui se produit dans le microcalorimètre m'a obligé à utiliser un galvanomètre à déviation qui permet l'enregistrement photographique de la déviation du spot.

Pour diminuer la déviation du cadre du galvanomètre, et augmenter la sensibilité, j'ai réalisé le montage suivant :

La distance entre le miroir du galvanomètre et le papier photographique est de 250 cm. La largeur de la bande de papier photographique est de 20 cm. La déviation maximum enregistrable entraîne donc une rotation du cadre du galvanomètre de :

$$\omega = \frac{1}{2}\frac{10}{250} = \frac{1}{50} \text{ de radian.}$$

Cet angle ω peut être réduit de moitié si le rayon lumineux réfléchi sur le miroir du galvanomètre se réfléchit une seconde fois sur ce miroir après réflexion sur un miroir plan fixe placé près du galvanomètre. Dans ces conditions, la plus grande déviation enregistrable est obtenue pour une rotation de 1/100 de radian du cadre du galvanomètre.

L'enregistreur photographique est constitué par un cylindre de diamètre 153 mm. et de longueur 200 mm. entraîné par un mouvement d'horlogerie qui lui fait faire une révolution en 1 heure. Une fente, qu'on peut obturer, laisse passer le rayon lumineux qui converge sur le papier photographique grâce à une lentille hémi-cylindrique. J'ai utilisé le papier photographique Kodak « recording paper » brillant, développé avec un révélateur donnant dur.

3. Etude théorique du microcalorimètre. — A. *Le microcalorimètre ne reçoit aucune autre énergie calorifique que celle due à l'agitation.* — La durée d'une mesure est inférieure à 1 heure. Pendant ce laps de temps, il est légitime d'admettre que la température extérieure Θ (température du liquide contenu dans le grand Dewar) varie linéairement avec le temps.

$$\Theta = \lambda + \mu t$$

λ et μ sont des constantes.

La température à l'intérieur du microcalorimètre est θ.

Les pertes de chaleur se font de l'intérieur vers l'extérieur puisque à partir de l'équilibre thermique, le microcalorimètre subit un échauffement dû à l'agitation uniforme. Cet échauffement est égal à :

$$P.dt.$$

Les pertes de chaleur sont proportionnelles à l'écart de température entre l'intérieur et l'extérieur :

$$a(\theta - \Theta)dt.$$

L'équation générale du système est :

$$M.d\theta = Pdt - a(\theta - \Theta)dt.$$

M est la masse en eau de l'ensemble du calorimètre.

$d\theta$ l'accroissement de température compte tenu des pertes de chaleur.

Elle s'écrit :

$$M\frac{d\theta}{dt} + a\theta = P + a(\lambda + \mu t). \quad (1)$$

Par intégration, on obtient :

$$\theta = \frac{P}{a} + (\lambda + \mu t) - \frac{\mu M}{a} + Ae^{-\frac{a}{M}t}.$$

Ce qui peut s'écrire en tenant compte que :

$$\lambda + \mu t = \Theta$$

et :

$$E = \alpha(\theta - \Theta) \quad (2)$$

(La proportionnalité de E à l'écart de température n'est valable que si ces écarts sont très petits, ce qui est le cas ici) :

$$E = \alpha Ae^{-\frac{a}{M}t} + \frac{\alpha P}{a} - \frac{\alpha\mu M}{a}. \quad (3)$$

D'autre part, le déplacement du spot h sur le papier photographique est lié à la f. é. m. E par la relation :

$$h = \beta E.$$

L'expérience montre qu'effectivement la courbe $h = f(t)$ a l'allure d'une courbe exponentielle quand le seul apport de chaleur est celui de l'agitation.

La fonction $f(t)$ est de la forme :

$$h = f(t) = C_1e^{-\frac{a}{M}t} + C_2. \quad (4)$$

C_1 et C_2 étant 2 constantes.

Détermination du rapport $\frac{a}{M}$.

C'est la valeur de $\frac{a}{M}$ qui détermine l'allure de la courbe. Il est utile de connaître la valeur de ce rapport.

Supposons que l'agitation fonctionne depuis le temps $t = 0$ jus-

qu'au temps t_2 et que pendant le temps $t_1 - t_0$ le microcalorimètre reçoive une quantité de chaleur Q (voir fig. 6).

La courbe de E en fonction de t se divise en trois parties : OA, AB et BC.

Les parties OA et BC représentent le phénomène quand aucun apport de chaleur n'a lieu que celui dû à l'agitation. C'est l'équation (3) qui l'exprime. Cette équation n'est plus valable pour la partie AB qui correspond au dégagement de chaleur Q.

Soient (π_0) et (π_1) les pentes des tangentes à la courbe exponentielle en A et B.

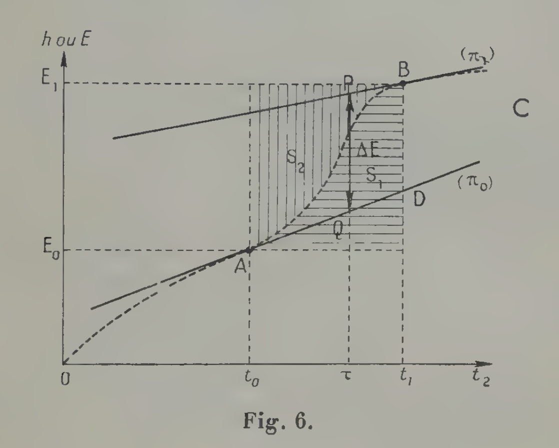


Fig. 6.

A l'instant t_0 on a :

$$E_0 = \alpha A e^{-\frac{a}{M} t_0} + \frac{\alpha P}{a} - \frac{\alpha \mu M}{a}$$

$$\pi_0 = \left(\frac{dE}{dt}\right)_{t_0} = -\frac{\alpha a}{M} A e^{-\frac{a}{M} t_0} = -\frac{a}{M} E_0 + \frac{\alpha P}{M} - \alpha\mu$$

de même à l'instant t_1, d'où :

$$\pi_0 - \pi_1 = \frac{a}{M}(E_1 - E_0)$$

et comme $h = \beta E$:

$$\frac{a}{M} = \beta \frac{\pi_0 - \pi_1}{h_1 - h_0}.$$

π_0, π_1, h_1 et h_0 sont mesurés sur l'enregistrement. β sera déterminé plus loin. On peut donc connaître $\frac{a}{M}$.

B. — *Le microcalorimètre reçoit de l'énergie due :*
a) à l'agitation ;
b) à une cause occasionnelle.

J'appelle W le dégagement de chaleur dû à une cause occasionnelle et θ_0 la température du système au début du dégagement W, θ_1 la température du système à la fin du dégagement W.

Ecrivons que la quantité de chaleur reçue par le système est égale aux quantités de chaleur qui se sont dégagées moins les pertes :

$$M(\theta_1 - \theta_0) = W + P(t_1 - t_0) - a\int_{t_0}^{t_1}(\theta - \Theta)dt \qquad (5)$$

sachant que :

$$E = \alpha(\theta - \Theta)$$
$$\Theta = \lambda + \mu t$$

l'équation devient finalement :

$$E_1 - E_0 = \frac{\alpha W}{M} + \frac{\alpha P}{M}(t_1 - t_0) - \alpha\mu(t_1 - t_0) - \frac{\alpha a}{M}\int_{t_0}^{t_1}(\theta - \Theta)dt. \quad (6)$$

En considérant la figure n° 6 on voit immédiatement que si $Dt_1 = y_1$:

$$y_1 = E_0 + \pi_0(t_1 - t_0)$$

et on peut écrire :

$$E_1 - E_0 = E_1 - y_1 + y_1 - E_0 = E_1 - y_1 + \pi_0(t_1 - t_0) \qquad (7)$$

en combinant (6) et (7) il vient :

$$E_1 - y_1 = \frac{\alpha W}{M} + \frac{\alpha P(t_1 - t_0)}{M} - \alpha\mu(t_1 - t_0) - \pi_0(t_1 - t_0) - \frac{\alpha a}{M}\int_{t_0}^{t_1}(\theta - \Theta)dt \quad (8)$$

or :
$$\alpha\int_{t_0}^{t_1}(\theta - \Theta)dt = \int_{t_0}^{t_1}E\,dt$$

et :
$$\pi_0 = -\frac{aE_0}{M} + \frac{\alpha P}{M} - \alpha\mu$$

(8) devient :

$$E_1 - y_1 = \frac{\alpha W}{M} - \frac{a}{M}\int_{t_0}^{t}(E - E_0)dt$$

$\int_{t_0}^{t_1}(E - E_0)dt$ est égale à l'aire S_1 de la figure 6 et enfin :

$$\frac{\alpha W}{M} = (E_1 - y_1) + \frac{a}{M}(\text{aire } S_1). \qquad (9)$$

La relation (9) permet donc de connaître la quantité de chaleur W dégagée dans le microcalorimètre.

Tous les éléments du deuxième membre se déterminent à partir du document enregistré.

Quant au rapport $\frac{\alpha}{M}$ il se détermine en envoyant d'abord dans le microcalorimètre une quantité W_0 connue.

D'après (9) on voit que, au coefficient $\frac{\alpha}{M}$ près, W est égal à la longueur BD (fig. 6) additionnée d'un terme correctif $\frac{a}{M}$ (aire S_1).

Existe-t-il une verticale d'abscisse τ coupant les deux tangentes en A et B aux points P et Q telle que :

$$\frac{\alpha W}{M} = \overline{PQ}.$$

Le calcul permet de déterminer l'abscisse τ d'une telle verticale qui donne le résultat cherché sans correction. Soit $(\Delta E)_t$ la longueur PQ interceptée entre les deux tangentes par une verticale quelconque d'abscisse t. Dans ce calcul on prend pour origine des abscisses t_0 :

$$(\Delta E)_t = E_1 - E_0 - \pi_1(t_1 - t) - \pi_0 t.$$

Soit τ l'abscisse cherchée :

$$(\Delta E)_\tau = E_1 - E_0 + (\pi_1 - \pi_0) - \pi_1 t_1 \qquad (10)$$

$$(\Delta E)_\tau = \frac{\alpha W}{M}. \qquad (11)$$

Si on fait $t_0 = 0$, (6) devient :

$$E_1 - E_0 = \frac{\alpha W}{M} + \frac{\alpha P}{M} t_1 - \alpha\mu t_1 - \frac{a}{M}\int_0^{t_1} E dt \qquad (12)$$

en combinant (10), (11) et (12) il vient :

$$\frac{\alpha P}{M} t_1 - \alpha\mu t_1 - \frac{a}{M}\int_0^{t_1} E dt + (\pi_1 - \pi_0)\tau - \pi_1 t_1 = 0$$

en tenant compte de la valeur de π_1 :

$$(\pi_1 - \pi_0) = \frac{a}{M}\int_0^{t_1} E dt - \frac{a}{M} E_1 t_1 \qquad (13)$$

or :

$$\text{aire } S_1 = \int_0^{t_1} E dt - E_0 t_1$$

(13) devient :

$$(\pi_1 - \pi_0) = \frac{a}{M} S_1 + \frac{a}{M}(E_0 - E_1) t_1$$

$$(E_0 - E_1) t_1 = -\text{aire } (S_1 + S_2)$$

d'où :

$$(\pi_1 - \pi_0) = \frac{a}{M}(S_1 - S_1 - S_2)$$

$$\tau = -\frac{a}{M}\frac{S_2}{\pi_1 - \pi_0}$$

on a vu que : $$\pi_0 - \pi_1 = \frac{a}{M}(E_1 - E_0)$$

donc : $$\tau = \frac{S_2}{E_1 - E_0} = \frac{S_2 t_1}{(E_1 - E_0)t_1}$$

finalement : $$\tau = \frac{S_2}{S_1 + S_2} t_1. \qquad (14)$$

L'équation (14) définit la valeur de τ pour laquelle la longueur $\overline{PQ}$ sera telle que :

$$\overline{PQ} = \frac{\alpha}{M} W$$

toutes corrections comprises.

Dans l'équation (14) interviennent des aires qui sont, en général, d'une mesure délicate. Ici c'est un rapport d'aire qui intervient. J'ai adopté la méthode gravimétrique qui consiste à découper ces aires et à les peser, le rapport des masses est égal au rapport des aires.

4. **Etude expérimentale.** — A. *Détermination du coefficient* α. — La f. é. m. E. du thermocouple est liée à la différence de température $\theta - \Theta$ par :

$$E = \alpha(\theta - \Theta).$$

α est le nombre de μV développés par le thermocouple pour une différence de température de 1° C.

Cette expression de E signifie aussi que la f. é. m. E est directement proportionnelle à la différence de température entre les deux branches du thermocouple. Cette hypothèse n'est valable que pour de très faibles écarts de température, ce qui est le cas ici.

Les fils d'alliages B. T. E. et C. T. E. avec lesquels j'ai construit le thermocouple donnent une f. é. m. :

60 μV/°C entre 10° et 20° C.

Le thermocouple comprend 104 soudures réparties dans les deux branches.

La valeur théorique de α est :

$$\alpha_{th.} = 52 \times 60 = 3\,120\ \mu V/°C.$$

La valeur expérimentale de α peut se déterminer à partir de la relation :

$$\frac{\alpha W}{M} = \Delta h.$$

M est la masse calorifique totale qui se compose de deux termes :

1° La masse calorifique du liquide occupant un volume de 200 cm^3, soit *m*.

2° La masse calorifique du microcalorimètre et des organes immergés, soit N.

On a donc :

$$\frac{\alpha W}{\Delta h} = N + m.$$

N est inconnue, mais s'élimine en faisant deux mesures avec deux liquides différents.

L'expérience consiste à dégager dans le microcalorimètre une chaleur W connue, et de mesurer la valeur Δh correspondante lorsque le microcalorimètre contient successivement le même volume de deux liquides de masse calorifique nettement différente.

En prenant l'eau et le benzène :

$$m_1 = 200$$
$$m_2 = 200 \times 0{,}881 \times 0{,}407 = 71{,}7$$
$$\alpha = \frac{m_1 - m_2}{\frac{W_1}{h_1} - \frac{W_2}{h_2}}.$$

L'expérience donne :

$$\alpha_{exp.} = 2\ 548\ \mu V/°C.$$

Il est à noter que $\alpha_{th.} > \alpha_{exp.}$. Ceci est dû au fait que les soudures du thermocouple ne sont pas rigoureusement à la même température que le liquide. En effet les soudures sont séparées du liquide par la paroi de verre du tube à l'intérieur duquel elles sont logées et par l'épaisseur de la couche de vernis isolant.

D'autre part, la différence de température entre les deux branches du thermocouple est diminuée par l'effet de conductibilité le long des 104 fils.

B. « *Rendement* » *du microcalorimètre.* — Il pourrait être utile de définir le « rendement » d'un microcalorimètre par le rapport :

$$R = \frac{\alpha_{exp.}}{\alpha_{th.}}$$

qui donne un nombre caractéristique de la construction de l'appareil.

Ici le « rendement » est égal à :

$$R = \frac{2\ 548}{3\ 120} = 0{,}82.$$

Cette notion de « rendement » pourrait servir à l'étude de la construction de microcalorimètres présentant les conditions optima de fonctionnement.

C. *Contrôle de l'appareil.* — Pour savoir si des mesures peuvent être valablement faites avec l'appareil construit, il faut s'assurer de contrôles fondamentaux :

1° Proportionnalité de la déviation du spot h à la chaleur dégagée dans le microcalorimètre.

2° Proportionnalité de la déviation du spot h à la durée de chauffage, lorsque l'énergie calorifique dégagée est due à un effet Joule.

3° Indépendance de la mesure et du temps que met une même énergie calorifique à se dégager.

Au moyen d'un courant d'intensité constante qui parcourt la résistance immergée pendant des temps variables, des quantités de chaleur variables ont été dégagées dans le microcalorimètre :

Energie calorifique joules	Déviation du spot mm.	Durée de chauffage sec.
2,72	18,0	300
3,85	31,3	410
5,44	41,0	600
6,81	50,5	750

Le graphique n° 7 indique la déviation du spot h en fonction de l'énergie calorifique dégagée W.

Le graphique n° 8 indique la déviation du spot h en fonction du temps de chauffage.

Le graphique n° 9 a été obtenu en envoyant dans le microcalorimètre une même énergie calorifique : 5,42 joules, par effet Joule en faisant varier l'intensité du courant d'alimentation de telle sorte que la durée de chauffage soit de 600, 740, 937 et 1 224 secondes. Le graphique montre que la déviation du spot h reste constante.

D. *Sensibilité. Fidélité. Précision.* — Le potentiomètre Meci type SK a une sensibilité de 1/10 de µV.

Une variation de 0,1 µV correspond à une variation de température de :

$$\Delta\theta = \frac{\Delta E}{\alpha} = \frac{0{,}1}{2\,548} = 4 . 10^{-5}\ °C.$$

D'autre part, 1 µV correspond à un déplacement du spot enregistré photographiquement de 3,1 mm ($\beta = 3{,}1$).

La plus petite variation Δh du spot observable est 0,1 mm.

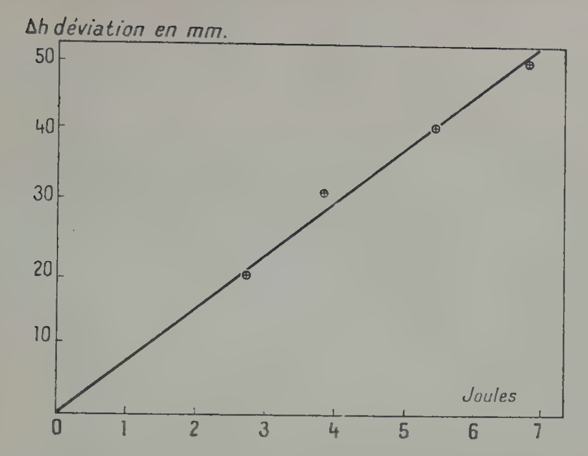
A un $\Delta h = 0{,}1$ mm. correspond :

$$\frac{4 . 10^{-4} \times 0{,}1}{3{,}1} = 1{,}3 . 10^{-5}\ °C.$$

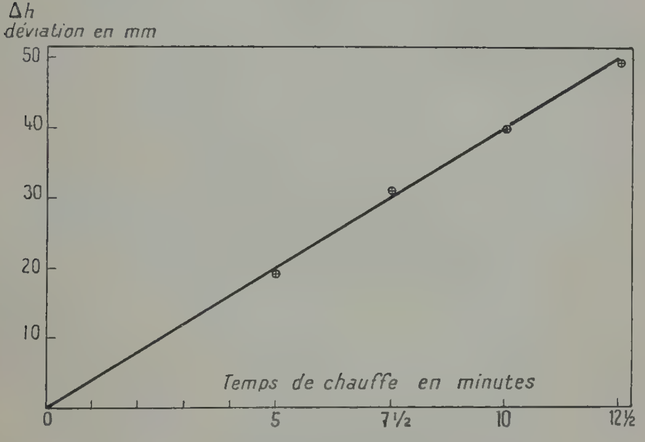
La sensibilité est donc de $1{,}3 . 10^{-5}$ °C.

Pour mesurer une variation d'enthalpie d'immersion, il faut opérer en deux temps :

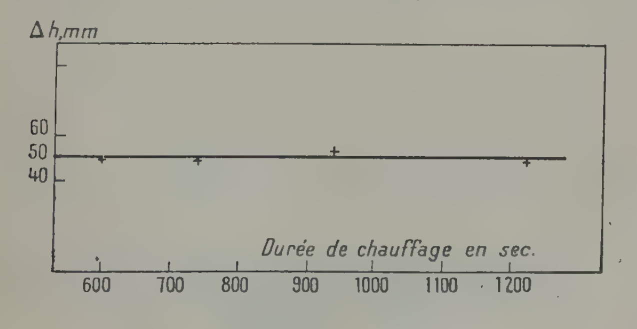
1° *Etalonnage.* — Consiste à dégager dans le microcalorimètre une



Graphique n° 7. — *Contrôle du micro-calorimètre.*
Proportionnalité entre la mesure et la quantité de chaleur.



Graphique n° 8. — **La quantité de chaleur dégagée est proportionnelle au temps de chauffage.**



Graphique n° 9.

chaleur W_0 connue et à mesurer le déplacement du spot h_0 correspondant.

Cette opération doit être exécutée avant chaque immersion (c'est-à-dire avant chaque cassure de l'ampoule contenant la poudre) car si semblables que soient les ampoules, elles peuvent différer d'équivalent calorifique. D'autre part, la quantité d'une même poudre varie d'une mesure à une autre. Enfin, si la nature de la poudre change, sa capacité calorifique change également.

2° *Mesure proprement dite.* — Il convient :

1° De mesurer les longueurs h de façon très précise ; j'ai adopté un pied à coulisse qui donne le 1/10 de millimètre.

2° De s'assurer de la fidélité de l'appareillage, en particulier de la stabilité du zéro du galvanomètre. C'est une difficulté qu'il m'a fallu surmonter. Différentes méthodes ont été essayées, qui ont conduit à un résultat satisfaisant :

a) remplacement du fil de suspension de l'équipage du galvanomètre par un ruban métallique ;

b) diminution de l'angle de rotation maximum de l'équipage ;

c) isolement thermique du galvanomètre et des fils des connexions ;

d) mise au même potentiel électrique de la masse du galvanomètre et de l'enveloppe métallique du potentiomètre.

Je signale que :

1° La mise à la terre de ces deux organes, par l'intermédiaire d'une conduite d'eau, a été à l'opposé du but cherché. Des perturbations si importantes furent constatées que toute mesure était impossible.

2° L'isolement des fils du thermocouple et des fils du courant de chauffage doit être soigné. Un isolement qui paraissait suffisant a provoqué des perturbations dans le circuit du thermocouple au moment de la fermeture et de l'ouverture du circuit de chauffage.

Si j'appelle W_1 l'énergie calorifique produite par l'immersion de la poudre, et h_1 la déviation correspondante du spot :

$$W_1 = W_0 \frac{h_1}{h_0}$$

on a vu que :

$$W_0 = eit$$
$$h = \beta E.$$

Avant de faire le calcul d'erreur il faut préciser le coefficient β :

Le coefficient β est égal à $\frac{h}{E}$, c'est la déviation du spot enregistré correspondant à 1 μV.

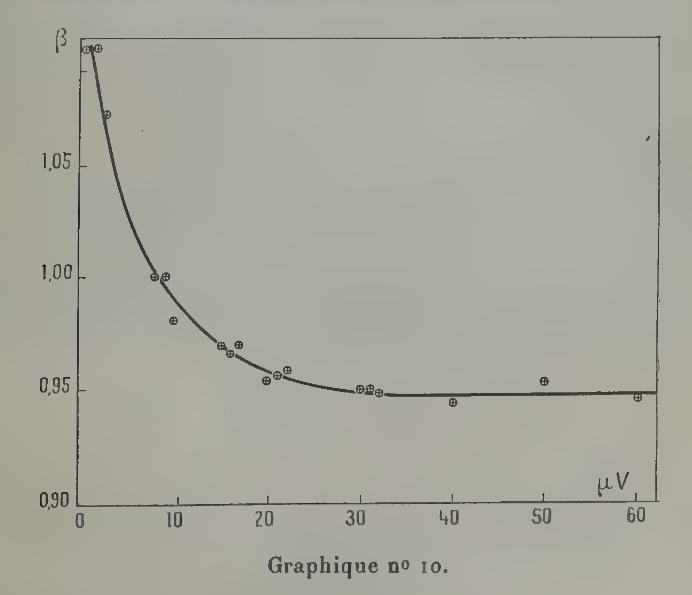
Si, au moyen du potentiomètre, je crée dans le circuit du galvanomètre des f. é. m. variables de 0 à 60 μV la mesure correspondante de h permettra de calculer β.

Les résultats figurent dans le tableau suivant :

F. é. m. μV	Déviation du spot mm.	$\beta = \frac{h}{E}$
1	1,1	1,1
2	2,2	1,1
3	3,2	1,07
8	8	1
9	9	1
10	9,8	0,98
15	14,55	0,97
16	15,45	0,987
17	16,5	0,97
20	19,1	0,955
21	20,1	0,957
22	21,1	0,958
30	28,5	0,95
31	29,45	0,95
32	30,30	0,948
40	37,8	0,944
50	47,6	0,952
60	56,6	0,944

et le graphique n° 10 explicite $\beta = f(E)$, en prenant une grande échelle pour les ordonnées.

Le coefficient β n'est pas rigoureusement constant.



Graphique n° 10.

Remarque I. — Ces mesures ont été faites avant que le système d'amplification de la déviation du spot par double réflexion ait été monté et le fil de suspension changé, aussi toutes les valeurs de β doivent être multipliées par le coefficient 3,26.

Remarque II. — Au cours d'un enregistrement, le potentiomètre reste en une position fixe. L'erreur qui peut entacher β peut être éliminée si dans les deux opérations : étalonnage, mesure, le potentiomètre reste à la même position.

La précision des mesures est déterminée par le calcul d'erreur :

$$\frac{\Delta W_1}{W_1} = \frac{\Delta(eit)}{eit} + \frac{\Delta h_1}{h_1} + \frac{\Delta h_0}{h_0}.$$

J'ai calculé précédemment $\frac{\Delta(eit)}{eit} = \frac{1}{1\,000}$.

D'autre part, en général, on choisit :

$$h_1 = h_0$$

et l'erreur sur h_1 est la même que sur h_0 donc :

$$\frac{\Delta h_1}{h_1} = \frac{\Delta h_0}{h_0}$$

d'où :

$$\frac{\Delta W_1}{W_1} = \frac{1}{1\,000} + \frac{2\Delta h}{h}.$$

La précision des mesures dépend donc principalement de la précision obtenue sur h :

$\Delta h = 0,3$ mm.
$h = 20$ mm. environ (souvent davantage)

d'où :

$$\frac{\Delta W_1}{W_1} = \frac{3,1}{100}.$$

En toute rigueur le calcul devrait être conduit de la façon suivante :
Puisque h est déterminé par τ et que :

$$\frac{\Delta h}{h} = (\pi_1 - \pi_0)\frac{\Delta\tau}{\tau}$$

et :

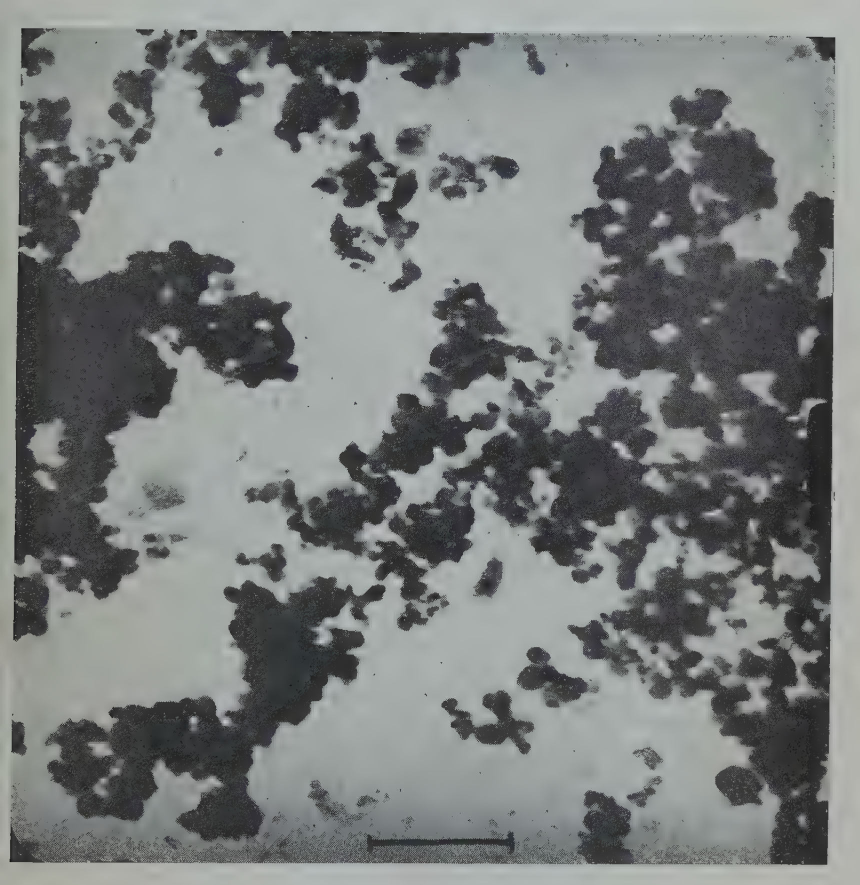
$$\frac{\Delta\tau}{\tau} = \frac{\Delta S_2}{S_2} + \frac{\Delta(S_1 + S_2)}{S_1 + S_2} + \frac{\Delta t_1}{t_1}$$

on aura :

$$\frac{\Delta h}{h} = (\pi_1 - \pi_0)\frac{\Delta S_2}{S_2} + \frac{\Delta(S_1 + S_2)}{S_1 + S_2} + \frac{\Delta t_1}{t_1}$$

mais en remplaçant les symboles par leurs valeurs, on trouve pour $\frac{\Delta h}{h}$ une valeur inférieure à celle trouvée dans le premier mode de calcul à cause de la petite valeur de $(\pi_1 - \pi_0)$.

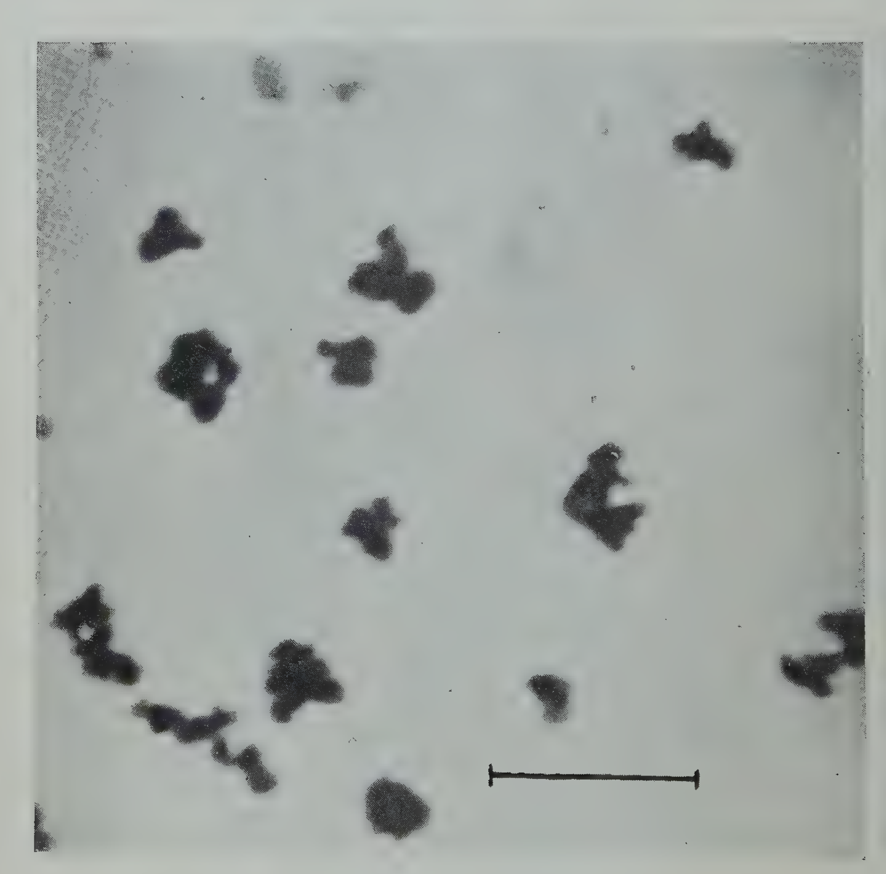
TiO_2 anatase.



Grossissement : 19.000.

MASSON ET Cie, ÉDITEURS

TiO_2 anatase



Grossissement : 27.000

Masson et Cie, Éditeurs

La précision des mesures de variation d'enthalpie d'immersion est donc supérieure à 4 o/o.

5. Mesures. — a) *Substances examinées.* — Les mesures de la variation d'enthalpie d'immersion de différents solides pulvérulents ont été faites en utilisant l'eau distillée comme liquide d'immersion et en opérant à 16° C.

J'ai choisi l'eau car ce liquide peut être obtenu facilement à un très grand état de pureté. Il possède l'avantage d'avoir des constantes physiques connues avec précision. Enfin c'est un liquide polaire. Les valeurs des mesures sont plus grandes avec l'eau qu'avec un liquide non polaire.

Le choix des solides pulvérulents a été arrêté en considération du degré de pureté :

Ce sont :

Graphite.
ZnO.
Verre.
TiO_2 (R. P.).
TiO_2 (anatase).

b) *L'immersion se fait-elle correctement ?* — Le problème qui se pose est de savoir si l'immersion de la poudre se fait totalement ou si des amas de grains de poudre se forment, empêchant l'enrobement par le liquide.

En ce qui concerne les poudres non dégazées, il est difficile de répondre avec certitude. Cependant un fait plaide en faveur de la bonne immersion : c'est la reproductibilité des mesures :

Exemples :

I. — La poudre de graphite a donné :

Essai 1	0,210
Essai 2	0,206
Essai 3	0,203

en joule par gramme. L'écart extrême est de 3,5 o/o ce qui est en accord avec la valeur que j'ai donnée de la précision des mesures.

II. — L'oxyde de zinc calciné est insoluble dans l'eau. Les résultats numériques de chaleur d'immersion confirment cette insolubilité. En effet, s'il y avait solubilité, si petite soit-elle, l'effet calorifique serait très supérieur.

Essai 1	0,460 j./g.
Essai 2	0,464 j./g.

En ce qui concerne les poudres dégazées, je montrerai que l'immersion se fait bien, et même que le mouillage est complet.

c) *La cassure de l'ampoule.* — Une autre objection qui se pose est celle de savoir si la cassure de l'ampoule dans le sein du liquide et l'entrée de l'eau, par aspiration dans l'ampoule contenant la poudre, provoque un effet calorifique. Je ne suis pas arrivé à le mettre, expérimentalement, en évidence.

Un calcul approximatif montre que l'effet de surface intérieure de l'ampoule est négligeable.

La surface intérieure d'une ampoule est, en moyenne, d'environ 400 cm^2. Si, en première approximation, j'assimile cette surface de verre à une surface d'eau, la variation d'enthalpie d'immersion sera de l'ordre :

$$400 \times 119 = 5.10^{-3} \text{ joule},$$

valeur négligeable devant les valeurs mesurées.

d) *Poudres non dégazées.* — Les mesures sur poudres non dégazées sont :

Substance	Joule/gramme
Graphite : 1	0,210
2	0,206
3	0,203
ZnO : 1	0,460
3	0,464
TiO_2 (R.P.)	0,185
TiO_2 (anatase).	0,51
Verre	0,25

e) *Dégazage.* — Les phénomènes de surface sont très influencés par la présence d'impuretés, même à l'état de trace, car c'est aux surfaces et interfaces qu'elles se fixent de préférence.

Pour travailler sur des surfaces propres, j'ai entrepris de dégazer la surface des poudres examinées.

L'appareil utilisé est représenté figure 11.

L'effet du dégazage est d'augmenter considérablement la valeur de la variation d'enthalpie d'immersion.

Exemple :

Surface	Graphite	TiO_2 (R. P.)
Non dégazée.	0,206	0,185
55 h. à 320° $p = 10^{-2}$ mm.	0,72	3,22

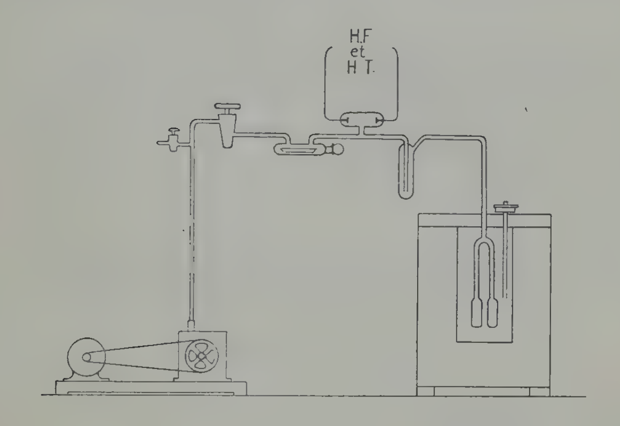


Fig. 11. — L'appareil à dégazer comprend :
Une pompe à vide donnant 10^{-2} mm. Hg;
Un voyant alimenté en HT (1 500 V.) ou en HF ;
Un piège à air liquide ;
Un four électrique régulé.

f) *Oxyde de titane, variété anatase.* — C'est sur un échantillon de TiO_2 variété anatase que j'ai le plus développé cette étude.

Les photographies montrent que les grains sont formés d'ellipsoïdes voisins de la sphère (Planches I et II).

Cette poudre peut être chauffée jusqu'à 500° C. sans modification de ses caractères. Le point de fusion de TiO_2 anatase est voisin de 1 500° C. Il existe à 642° C. un point de transformation réversible de la forme β en α. Il est donc prudent de se limiter à 500°.

Il a été possible de suivre l'évolution de l'état de surface de cet échantillon au cours de différents traitements de dégazage.

Le tableau suivant illustre cette affirmation.

	Joule/g.	Ergs/cm²
Non dégazé	0,51	48
15 h. à 16° $p = 10^{-2}$ m.m. Hg .	1,25	118
55 h. à 320° $p = 10^{-2}$	4,26	400
17 h. à 10^{-2} dont 6 h. 35 à 500° .	5,06	478
16 h. à 500° $p = 10^{-2}$	5,18	490

Des résultats numériques de variation d'enthalpie d'immersion exprimés en joules/gramme n'ont qu'une valeur relative. Le renseignement énergétique absolu est donné par des résultats exprimés en joules ou ergs par centimètre carré de surface solide (dernière colonne du tableau précédent).

Dans ce but l'aire de la poudre de TiO_2 anatase a été mesurée par quatre voies différentes.

1° A partir des clichés réalisés avec le microscope électronique de la Compagnie Saint-Gobain, j'ai calculé l'aire spécifique de la poudre en assimilant des grains à des sphères solides de densité 3,9 :

$$\text{aire} = 12 \text{ m}^2/\text{g}.$$

2° Cette même détermination faite par les soins de l'Institut Français du Pétrole a donné :

$$\text{aire} = 9{,}6 \text{ m}^2/\text{g}.$$

3° Et une mesure d'aire par adsorption d'azote à basse température :

$$\text{aire} = 10{,}9 \text{ m}^2/\text{g}.$$

4° D'après les mesures de variation d'enthalpie d'immersion que j'ai faites sur surface propre :

$$\text{aire} = 10 \text{ m}^2/\text{g}.$$

La moyenne de ces quatre déterminations est :

$$10{,}6 \text{ m}^2/\text{g}.$$

C'est en tenant compte de cette valeur de l'aire que la troisième colonne du tableau précédent a été calculée.

CHAPITRE III

Théorie de l'immersion.

1. Energie de surface. — A. *Fluides.* — Un fluide ne possède une énergie de surface qu'à partir du moment où il existe sous un état suffisamment condensé. Un gaz n'a pas d'énergie de surface. L'équipartition de l'énergie dans un gaz fait que rien ne distingue une molécule au sein du volume d'une molécule au voisinage d'une paroi.

Considérons le cas du liquide. Nos connaissances sur l'état liquide ne sont pas définitives. Cf. E. Darmois (36). Beaucoup de théories s'affrontent. Certaines ne tiennent aucun compte des forces entre molécules et appliquent aux liquides la statistique des gaz ; d'autres introduisent des ondes pour remplacer l'effet thermique.

La théorie qui explicite le mieux la loi de force entre molécules est celle de Lennard-Jones et Devonshire (83). La molécule du liquide est supposée être dans une cage formée des molécules voisines et est toujours soumise à leur champ.

Quoi qu'il en soit des hypothèses sur l'état liquide, une molécule peut être considérée comme libre de se déplacer par des mouvements de translation et de rotation.

A l'intérieur d'un volume de liquide, chaque molécule est entourée de toutes parts d'autres molécules ; elle est ainsi soumise à des attractions dans toutes les directions de l'espace. En moyenne, pour une période de temps relativement longue par rapport aux périodes vibratoires, l'attraction de n'importe quelle molécule est uniforme dans toutes les directions. Cf. N. K. Adam (1).

En surface, les conditions sont très différentes. Les molécules sont attirées vers l'intérieur et de chaque côté par leurs voisines. Mais il n'existe aucune attraction extérieure au volume du liquide pour compenser l'attraction vers l'intérieur. Chaque molécule en surface est soumise à une forte attraction vers l'intérieur, perpendiculaire à la surface par raison de symétrie.

Ce champ de force est mis en évidence par ce qu'on appelle la tension superficielle.

La tension superficielle peut se définir énergétiquement, comme l'ont montré L. Brillouin (21 *bis*) et F. Michaud (98).

L'énergie interne U est fonction de deux extensités indépendantes : la surface σ et l'entropie S :

$$dU = \gamma . d\sigma + TdS.$$

γ et T sont les facteurs d'équilibre correspondant respectivement à σ et à S.

La tension superficielle est la dérivée partielle de l'énergie interne par rapport à la surface à entropie constante :

$$\gamma = \left(\frac{\partial U}{\partial \sigma}\right)_S.$$

Si on retranche des deux membres de l'équation fondamentale la différentielle du produit T. S. on obtient :

$$d(U - TS) = \gamma d\sigma - S dT.$$

γ et T sont fonction l'un de l'autre ; si nous opérons à température constante γ reste constant.

On a :

$$\gamma = \left[\frac{\Delta(U - T.S)}{\Delta\sigma}\right]_T.$$

La tension superficielle est l'accroissement de l'énergie libre correspondant à une augmentation de surface unité à température constante.

Tension superficielle et énergie libre sont deux aspects d'une même réalité. Dans le système c. g. s. le même nombre en dynes par centimètre (tension superficielle) exprime en ergs par centimètre carré l'énergie de surface du liquide.

C'est le travail qu'il faut dépenser pour extraire, depuis le sein du liquide jusqu'à sa surface, une quantité de molécules nécessaire pour créer une unité de surface.

Inversement, une surface liquide qui disparaît par le retour de molécules de la surface vers l'intérieur *libère* de l'énergie.

Dans un liquide, l'énergie de surface est une grandeur constante en tous points de la surface. La liberté de mouvement des molécules du liquide les unes par rapport aux autres, assure la liberté de passage de la surface vers l'intérieur et réciproquement et l'uniformisation de la valeur de l'énergie de surface pour des conditions de température et de pression déterminées.

Il existe deux formes d'énergie de surface :

1° L'énergie libre, dont la définition a été exprimée plus haut.

2° L'énergie totale, égale à la somme de l'énergie libre et de la chaleur latente de surface. Lord Kelvin (74) en a donné l'expression thermodynamique :

$$U = \gamma - T\frac{\partial \gamma}{\partial T}.$$

B. *Solide.* — Par analogie avec l'état liquide on suppose qu'il existe pour le solide une énergie de surface. Cette hypothèse se conçoit aisément : les atomes ou ions qui constituent le solide et qui se trouvent à la surface sont soumis à un champ d'attraction non compensé et normal à la surface. Il existe plusieurs méthodes de mesure de la tension superficielle d'un solide. Il n'y en a pas de satisfaisante ainsi que le fait remarquer N. K. Adam (1), p. 177.

La notion d'énergie de surface solide appelle quelques remarques. Dans un solide, les atomes ou groupes d'atomes sont relativement fixes les uns par rapport aux autres. Des oscillations sont permises autour de positions d'équilibre, mais toute possibilité d'échange entre la surface et l'intérieur, et *vice versa*, est prohibée.

Il existe une sorte d'anisotropie de l'énergie dans la masse du solide, et par voie de conséquence en surface. Dans un cristal il y a des plans d'énergie moindre : ce sont les plans de clivage.

Rappelons qu'un des facteurs qui détermine si un plan cristallographique est un plan de clivage est son énergie de surface qui est l'énergie par unité de surface nécessaire pour séparer le cristal suivant ce plan. Cf. F. Seitz (126), p. 96.

Une estimation de l'énergie de surface du mica a été obtenue par Obreimoff (101) en mesurant l'énergie nécessaire pour cliver un cristal.

H. Freundlich (52) indique :

Gypse. . . .	1 050 dynes/cm.
$BaSO_4$	1 300 dynes/cm.

Les calculs basés sur les théories de l'état solide montrent que les énergies de surface solide sont beaucoup plus grandes que celles des liquides ainsi que l'a établi B. E. Dent (39) et d'autres (62) (84).

En faveur de l'*irrégularité* des valeurs de l'énergie du solide, il faut rappeler que toutes les tentatives de calcul, sur des bases énergétiques, des propriétés mécaniques du solide telles que la cohésion, la charge de rupture, le cisaillement, etc..., ont conduit à des valeurs beaucoup trop élevées qui ne sont même pas de l'ordre de grandeur des valeurs expérimentales.

Si avec Polanyi (111) on admet que les forces interatomiques entre deux plans de séparation du cristal sont importantes pour une distance d'environ :

$$l = 10 \text{ Å}$$

une valeur de la force de rupture sera donnée par :

$$F = \frac{2\gamma}{l}$$

où γ est l'énergie de surface par unité d'aire du cristal.

Pour ClNa, $\gamma = 147$ ergs/cm² environ, ce qui conduit à une valeur de F :

$$F = 300.10^7 \text{ dynes/cm}^2.$$

Les valeurs observées sont environ 100 fois plus petites.

Il existe une énergie de surface pour le solide, c'est un fait qui se manifeste de nombreuses façons ; je n'entends pas le mettre en doute,

mais l'analogie avec la tension superficielle du liquide paraît hasardeuse à cause des différences qui existent entre les deux états.

Est-il légitime de représenter cette grandeur par l'expression :

$$E_S = \gamma_S - T\frac{\partial \gamma_S}{\partial T}$$

par analogie avec l'énergie totale de surface liquide ? C'est pour le moins douteux.

2. Théorie classique de l'immersion. — a) *Exposé.* — Dans la première partie : Historique, j'ai exposé les tentatives successives d'explication de l'effet Pouillet : phénomène calorifique qui accompagne l'immersion d'un solide dans un liquide.

La théorie actuellement admise, et de ce fait classique, de la chaleur d'immersion, a été dégagée par D. H. Bangham, R. I. Razouk, Hock, W. D. Harkins et leurs collaborateurs.

L'immersion d'une surface solide propre dans un liquide pur conduit à la disparition de la surface solide et à la formation d'une interface solide-liquide. La disparition de la surface solide libère entièrement l'énergie totale de surface solide. La formation de l'interface solide-liquide absorbe une quantité d'énergie égale à l'énergie d'interface. L'aire d'interface est égale à l'aire de la surface solide impliquée dans l'immersion. Le phénomène énergétique est directement proportionnel à cette aire.

Le microcalorimètre mesure la variation d'enthalpie du système. Cette variation d'enthalpie est égale à la variation d'énergie interne du système.

Ceci s'écrit :

$$\Delta H = \sigma\left\{\left[\gamma_S - T\left(\frac{\partial \gamma_S}{\partial T}\right)_p\right] - \left[\gamma_{SL} - T\left(\frac{\partial \gamma_{SL}}{\partial T}\right)_p\right]\right\}. \qquad (1)$$

σ est l'aire du solide.

γ_S énergie libre de surface solide.

$\left(\frac{\partial \gamma_S}{\partial T}\right)_p$ chaleur latente de surface solide à pression constante.

γ_{SL} énergie d'interface solide-liquide.

$\left(\frac{\partial \gamma_{SL}}{\partial T}\right)_p$ chaleur latente d'interface solide-liquide à pression constante.

Il est à noter qu'une surface solide propre signifie une surface solide ne tenant adsorbée aucune molécule étrangère. Une surface solide n'est, en général, propre qu'après un traitement convenable qui a eu pour effet de la dégazer complètement.

Ce résultat peut être obtenu en chauffant le solide pulvérulent sous vide. La température de chauffage est limitée à la conservation de la

poudre dans son état initial, c'est-à-dire qu'il ne faut ni fondre, ni ramollir, ni agglomérer les grains.

Si la surface solide n'est pas propre, mais est contaminée par adsorption de gaz ou de vapeur, l'énergie de surface solide passe de la valeur :

$$\gamma_S - T\frac{\partial\gamma_S}{\partial T}$$

à la valeur inférieure :

$$\gamma_{Sa} - T\frac{\partial\gamma_{Sa}}{\partial T}$$

en notant Sa la surface solide ayant adsorbé des molécules étrangères.

La variation d'enthalpie correspondant à l'immersion d'une telle surface solide est :

$$\Delta H = \sigma\left[\left(\gamma_{Sa} - T\frac{\partial\gamma_{Sa}}{\partial T}\right) - \left(\gamma_{SL} - T\frac{\partial\gamma_{SL}}{\partial T}\right)\right] \qquad (2)$$

et W. D. Harkins (61 *bis*) écrit que la différence des variations d'enthalpie correspondant à l'immersion d'une surface propre et d'une surface souillée est :

$$\gamma_S - \gamma_{Sa} - T\left(\frac{\partial\gamma_S}{\partial T} - \frac{\partial\gamma_{Sa}}{\partial T}\right)_{p,\sigma}.$$

b) *Hypothèses implicites.* — Les relations (1) et (2), qui constituent le fondement de la théorie classique de la chaleur d'immersion, impliquent un certain nombre d'hypothèses qu'il faut expliciter :

A. — 1° L'interface solide-liquide possède une énergie propre qui est supposée essentiellement analogue à l'énergie de surface liquide.

2° L'énergie d'interface solide-liquide est une grandeur définie, de valeur constante indépendante de l'aire impliquée.

3° La formation d'une interface solide-liquide absorbe de l'énergie. Inversement sa disparition libère de l'énergie.

B. — 1° L'énergie de surface solide est une grandeur définie, de valeur uniforme en tous points de la surface.

2° L'energie de surface solide est entièrement libérée par immersion.

C. — Pour une même surface solide propre, plus l'énergie interfaciale sera grande, plus petite sera la variation d'enthalpie.

c) *Les succès.* — La théorie classique explique un certain nombre de phénomènes bien établis.

1° La proportionnalité de ΔH à la masse pour un solide pulvérulent dans un même état de division,

ou proportionnalité de ΔH à la surface solide pour un même couple solide-liquide.

2° La variation d'enthalpie diminue quand la surface solide n'est pas propre.

3° L'aire d'une surface solide entièrement tapissée de molécules du liquide pur dans lequel aura lieu l'immersion, peut être mesurée en valeur absolue comme l'avait prévu Gore en 1893 et comme l'ont réalisé W. D. Harkins et G. Jura.

Une conséquence de cette théorie est la proportionnalité de la variation d'enthalpie à l'aire quelle que soit l'aire.

En effet, dans l'expression de la variation d'enthalpie :

$$\Delta H = \sigma\left[\left(\gamma_S - T\,\frac{\partial\gamma_S}{\partial T}\right) - \left(\gamma_{SL} - T\,\frac{\partial\gamma_{SL}}{\partial T}\right)\right]$$

ou pour simplifier l'écriture :

$$\Delta H = \sigma(E_S - E_{SL})$$

en posant :

$$E_S = \gamma_S - T\,\frac{\partial\gamma_S}{\partial T}$$

$$E_{SL} = \gamma_{SL} - T\,\frac{\partial\gamma_{SL}}{\partial T}$$

tous les termes sont des grandeurs bien définies pour des conditions de température et pression, et sont indépendants de σ.

Si nous considérons une surface solide σ propre et un liquide pur, l'immersion de cette surface solide dans le liquide pur entraînera une variation d'enthalpie :

$$\Delta H_1 = \sigma.(E_S - E_{SL}).$$

Si nous considérons la même surface solide σ mais souillée par une quantité de molécules du liquide pur, telle qu'elle soit entièrement recouverte, et qu'à la surface solide σ soit substituée une surface liquide σ, l'immersion de cette surface dans le liquide pur entraînera une variation d'enthalpie égale à :

$$\Delta H_0 = \sigma.E_L$$

en posant :

$$E_L = \gamma_L - T\,\frac{\partial\gamma_L}{\partial T} = \text{énergie totale de surface du liquide.}$$

Si, maintenant, nous considérons les cas d'immersion de la même surface solide σ recouverte de quantités variables de molécules du liquide pur, les variations d'enthalpie correspondant à ces différentes immersions seront comprises entre ΔH_0 et ΔH_1.

Appelons f la fraction de l'unité de surface solide recouverte de molécules du liquide.

L'application de la théorie classique prévoit que la relation entre ΔH et f sera linéaire.

En effet, la variation d'enthalpie pour la fraction f de surface solide sera :

$$\delta H_0 = f . E_L$$

et pour la fraction complémentaire $1 - f$ de surface solide elle sera :

$$\delta H_1 = (1 - f)(E_S - E_{SL}).$$

Pour l'immersion de l'unité de surface solide on aura :

$$\delta H_0 + \delta H_1 = f E_L + (1 - f)(E_S - E_{SL})$$

et pour l'immersion de la surface solide σ :

$$\Delta H = \sigma[(E_S - E_{SL}) + f(E_L + E_{SL} - E_S)]$$

ou :

$$\Delta H = \sigma(A' + fB).$$

L'expérience montre que la relation $\Delta H = F(f)$ n'est pas linéaire.

e) *Confrontation avec l'expérience.* — W. D. Harkins (61) a fait des mesures microcalorimétriques de chaleur d'immersion d'une poudre de TiO_2 (variété anatase) ayant adsorbé des quantités croissantes de molécules d'eau depuis zéro jusqu'à la saturation.

Les résultats sont rapportés dans les colonnes 1 et 2 du tableau suivant :

1	2	3
Eau adsorbée mg.	ΔH observée ergs/cm²	f
0	512	0
0,548	399	0,027
0,953	366	0,048
1,68	289	0,084
1,99	279	0,1
2,60	210	0,13
3,15	190	0,16
3,68	172	0,18
4,95	142	0,25
5,86	139	0,29
8,66	127	0,43
11,86	125	0,59
14,20	122	0,71
saturation 20	119	1

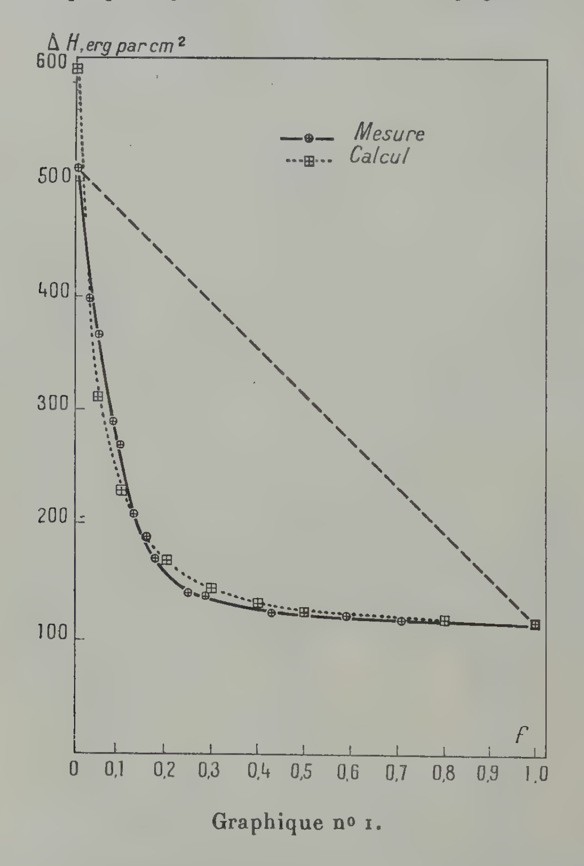
Dans la colonne 3 j'ai porté f fraction de surface solide recouverte de molécules du liquide. f varie de 0 à 1.

Le graphique n° 1 construit en portant en abscisses f et en ordonnées ΔH montre que les points ne se placent pas suivant la droite

(trait discontinu) que prévoit la théorie exposée, mais suivant une courbe (trait plein) qui s'en écarte fortement.

f) *Déficience de la théorie classique.* — Il existe entre ΔH et *f* une relation non linéaire qui met en lumière les limites de la théorie admise.

Pour expliquer ce résultat expérimental, il faut examiner les hypothèses impliquées par la théorie admise et juger de leur valeur.



Graphique n° 1.

A. — Il n'est pas légitime d'assimiler une interface solide-liquide à une surface liquide. Il existe une différence essentielle entre ces deux réalités.

En effet, la *formation* d'une surface liquide par extraction de molécules du sein du liquide vers la surface, s'accompagne d'une *absorption* d'énergie égale, pour l'unité d'aire, à l'énergie de surface du liquide.

Un liquide tend spontanément à donner à sa surface la forme géo-

métrique d'aire minimum. Les molécules en surface sont soumises à un champ de force qui tend à faire passer le système d'un niveau d'énergie E_1 à un niveau d'énergie E_2 inférieur. L'état 2 correspond à un état statistiquement plus stable.

D'autre part, considérons la *formation* d'une interface solide-liquide : dans l'état initial, le système est formé d'une surface solide et d'un liquide pur, la surface solide étant isolée du liquide et de sa vapeur. L'état final est obtenu par un processus adiabatique par lequel la surface solide est immergée dans le liquide. L'état final est statistiquement plus stable que l'état initial. Il y a *libération* d'énergie.

En conséquence :

1° L'interface solide-liquide ne peut pas être assimilée, du point de vue énergétique, à une surface liquide. L'énergie d'interface solide-liquide ne peut pas être représentée par l'expression :

$$\gamma_{SL} - T \frac{\partial \gamma_{SL}}{\partial T} .$$

2° Rien n'autorise à admettre que l'énergie d'interface solide-liquide soit une grandeur constante en tous points de la surface et pour toute valeur de l'aire.

3° L'expression de la variation d'enthalpie d'immersion d'un système formé d'un solide pulvérulent et d'un liquide doit rendre compte de la libération d'énergie due à la formation de l'interface solide-liquide.

G. N. Lewis et M. Randall (86) ont établi l'expression de la variation d'enthalpie due à l'adsorption d'un gaz par une surface solide :

$$\Delta H = \Delta F + T\Delta S$$

puisque ΔF et ΔS sont < 0, ΔH doit être < 0 (Ils comptent négativement l'énergie libérée). Ceci signifie que le processus d'adsorption est exothermique et vient confirmer le point de vue que j'expose.

B. — 1° Il est légitime de penser avec N. K. Adam (1), p. 177 et F. Seitz (126), p. 16 que l'énergie de surface des solides n'est pas uniforme en tous les points de la surface. Il existe des emplacements d'attraction privilégiée.

2° L'énergie de surface solide n'est pas entièrement libérée par immersion.

En effet, les molécules du liquide pur qui viennent recouvrir la surface solide lors de l'immersion ne possèdent pas un champ de force d'intensité comparable à celle du champ de force du solide et susceptible de le compenser.

Cette hypothèse est confirmée par le fait que si l'énergie de surface solide était entièrement libérée, les valeurs expérimentales de la variation d'enthalpie d'immersion seraient très supérieures à celles

observées puisque l'énergie de formation de l'interface solide-liquide est aussi une énergie libérée.

Par exemple :

L'immersion d'une surface propre de $BaSO_4$ dans H_2O provoque une variation d'enthalpie d'immersion observée égale à 490 ergs/cm².

Or, l'énergie de surface de $BaSO_4$ est de l'ordre de 1 300 ergs/cm².

Si l'énergie de surface solide était entièrement libérée, on aurait :

$$-\Delta H = -1\,300 - I$$

I étant l'énergie d'interface solide-liquide. Cette valeur de ΔH est très supérieure à la valeur expérimentale.

C. — Les molécules polaires ont un champ de force plus grand que les molécules non polaires. Les phénomènes d'absorption orientée des molécules polaires mis en évidence en particulier par J. J. Trillat (138 et 139) corroborent cette affirmation.

L'énergie d'interface solide-liquide polaire sera plus grande que celle du couple solide-liquide non polaire.

D'après la théorie classique, la variation d'enthalpie, lors de l'immersion d'une même surface solide, sera plus petite avec le liquide donnant une grande énergie d'interface puisque ΔH est la différence de l'énergie de surface solide et de l'énergie d'interface.

On observe le contraire. Les liquides polaires donnent de grandes valeurs de la variation d'enthalpie d'immersion.

g) *Domaine de validité de la théorie classique.* — Mais, comment se fait-il que la théorie admise donne une expression erronée de la variation d'enthalpie, et plus particulièrement de l'énergie d'interface solide-liquide et cependant explique certains résultats expérimentaux ?

La théorie exposée dit que la variation d'enthalpie d'immersion est proportionnelle à l'aire du solide.

Ceci est vérifié dans les deux seuls cas où la surface solide est parfaitement propre ou entièrement recouverte de molécules du liquide. Hors des deux cas extrêmes, les résultats de l'expérience ne sont pas explicables.

L'écart entre la théorie et l'expérience n'est pas surprenant car l'expression de ΔH est la différence de deux termes dont le premier est très mal connu et le deuxième totalement inconnu.

3. Nouvelle conception du phénomène. — J'ai montré que la théorie actuellement admise de l'immersion donnait une vue limitée du phénomène, une expression erronée de l'énergie d'interface solide-liquide et aucune explication satisfaisante de l'expérience de W. D. Harkins exposée plus haut.

Une analyse critique du phénomène m'a permis d'énoncer des

hypothèses qui conduisent à une représentation en harmonie avec toutes les connaissances acquises.

Il faut maintenant décrire le mécanisme de formation de l'interface solide-liquide et donner l'expression de la variation d'enthalpie d'immersion.

a) *Schéma du phénomène.* — Une surface solide cristalline ne se présente pas comme un plan, mais comme une succession « d'accidents de terrain », présentant des arêtes, des creux, etc...

Elle peut se caractériser par une grande irrégularité, à l'échelle moléculaire. A cette irrégularité géométrique s'ajoute la répartition discontinue de la matière. On conçoit donc que tous les emplacements de la surface ne soient pas identiques du point de vue énergétique. L'énergie de surface est influencée en particulier par le rayon de courbure.

Dans ces conditions, une surface solide non poreuse peut être représentée par une surface possédant des emplacements où l'énergie de surface est beaucoup plus grande qu'aux alentours.

Lorsque des molécules étrangères se présenteront, elles seront adsorbées d'abord par ces emplacements actifs, et l'énergie de surface solide résultante sera rapidement diminuée par la neutralisation de ces emplacements actifs.

Si j'immerge une telle surface solide unité ayant adsorbé quelques molécules du liquide, la variation d'enthalpie d'immersion décroîtra rapidement avec les premières molécules adsorbées. Il faudra un « nettoyage » très complet de la surface pour atteindre la valeur de la variation d'enthalpie d'immersion du solide dans le liquide.

Il faut compléter ce schéma qualitatif par une expression quantitative du phénomène.

Je pose que, si f est la proportion de surface unité « tapissée » de molécules étrangères adsorbées, la loi de saturation des emplacements actifs est de la forme :

$$y = \frac{Af}{B+f}.$$

A et B sont deux constantes ayant une signification physique :

A est en relation avec le nombre des emplacements actifs.

B est la valeur de f pour laquelle la moitié des emplacements actifs est saturée.

Cette expression est de la forme de l'équation bien connue de Langmuir (79), qui a été établie pour exprimer l'adsorption gazeuse par une surface solide. Elle s'établit en écrivant l'équilibre des vitesses de fixation et de départ des molécules adsorbées.

b) *Justification de l'emploi de la formule de Langmuir.* — Une question se pose : est-il légitime d'appliquer ici l'équation de Langmuir ?

Si la formule de Langmuir représente correctement le phénomène, il n'y a pas à justifier son utilisation.

Cependant, je signale que :

1° Cette formule a été étendue par J. Perrin (109) à l'adsorption en solution, pour le cas de la réaction réversible entre les molécules du corps dissous et les molécules en surface de l'adsorbant (19), ce qui est une généralisation assez éloignée des hypothèses initiales d'établissement de la formule.

2° Un des succès les plus marquants de la formule de Langmuir a été son application à l'adsorption de vapeurs d'oxyde nitreux et d'éthylène sur le charbon de bois par Mc Bain et Britton (91).

3° Les mesures de F. J. Wilkins (151) d'adsorption d'argon, d'azote et d'oxygène par des feuilles de platine lisse à basse température et à basse pression s'accordent très bien avec la formule de Langmuir.

4° C. Kemball et E. K. Rideal (75) ont montré que l'adsorption de vapeur de substances non polaires sur une surface de mercure pouvait être représentée par l'équation de Volmer, qui tient compte essentiellement de la mobilité des molécules. Mais Fowler et Guggenheim (51) ont établi que l'équation de Langmuir est applicable aux molécules adsorbées en des points définis et sans interaction les unes sur les autres.

Il semble légitime, dans le cas de surface solide, de supposer que les molécules adsorbées sont fixées sans déplacement possible en des emplacements actifs, les « elementary scapes » de Langmuir, qui caractérisent l'énergétique de la surface considérée.

5° Dans leur étude sur la nature de l'ion hydrogène, et pour expliquer le phénomène de passage de l'hydrogène à travers le fer, E. Darmois (35) et G. Sutra (34) ont appliqué cette formule.

Elle rend bien compte des résultats expérimentaux (131). La légitimité de son emploi s'impose, bien que là encore le phénomène soit très éloigné des conditions d'établissement de la formule.

c) *Expression de la variation d'enthalpie d'immersion* ΔH. — Considérons une surface solide d'aire unité (fig. 12) dont une fraction f est recouverte de molécules du liquide d'immersion.

L'énergie d'interface solide-liquide qui serait égale à E_{SL} si la surface solide était parfaitement propre est diminuée d'une quantité égale par hypothèse à :

$$\frac{Af}{B+f}.$$

Que se passe-t-il lors de l'immersion ?

1° La fraction d'aire f « tapissée » de molécules du liquide (*a*) par rapprochement d'autres molécules du liquide (*b*) libère une énergie, par disparition de la surface liquide d'aire f, égale à l'énergie totale de surface du liquide soit :

$$-fE_L.$$

2° La fraction d'aire $1 - f$ de surface solide propre va libérer l'énergie de formation de l'interface solide-liquide soit :

$$-(1-f)\left(E_{SL} - \frac{Af}{B+f}\right).$$

La variation d'enthalpie d'immersion d'une telle surface sera :

$$-\Delta H = -fE_L - (1-f)\left(E_{SL} - \frac{Af}{B+f}\right)$$

si je pose $Y = |\Delta H|$:

$$Y = fE_L + (1-f)\left(E_{SL} - \frac{fA}{B+f}\right).$$

Avant immersion :

(*a*) molécules du liquide « tapissant » l'aire f de la surface solide unité.

Après immersion :

(*b*) partie du liquide qui se fixe sur la partie « souillée » de la surface solide.

(*c*) partie du liquide qui se fixe sur la partie propre de la surface solide.

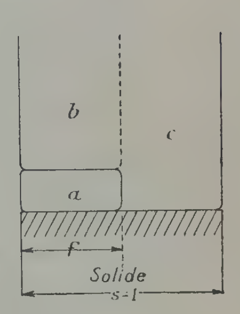


Fig. 12.

La courbe expérimentale (graphique n° 1, page 60) montre que :

$$\frac{dY}{df} \text{ est toujours négatif pour } 0 < f < 1$$

et s'annule pour $f = 1$.

Dérivons Y par rapport à f :

$$\frac{dY}{df} = E_L - E_{SL} + A\,\frac{f^2 + 2fB - B}{(B+f)^2}$$

d'où :

$$E_{SL} = E_L + \frac{A}{B+1}.$$

L'expression de Y ne comporte donc que deux constantes indépendantes.

d) *Représentation graphique.* — Si la surface solide est souillée de molécules d'eau et que le liquide d'immersion soit de l'eau :

$$E_L = 119 \text{ ergs/cm}^2.$$

Si on prend : $A = 500$ $B = 0{,}04$

E_{SL} est alors égal à 600.

Tableau des résultats.

f	ΔH calculé	ΔH mesuré
0	600	512
0,05	311	350
0,1	231	250
0,2	170,5	165
0,3	147	136
0,4	135	126
0,5	128	124
0,8	122	120
1	119	119

Ce tableau et le graphique n° 1 montrent le bon accord entre le calcul et la mesure.

La courbe construite avec les éléments du calcul (trait pointillé) suggère quelques remarques :

1° $B = 0{,}04$ signifie que pour $f = 0{,}04$ la moitié des emplacements actifs sont occupés par des molécules adsorbées par la surface solide.

2° $A = 500$ signifie que 500 est en relation avec le nombre de ces emplacements actifs.

3° $E_{SL} = 600$ laisse penser que la valeur expérimentale pour $f = 0$ soit 512 est entachée d'une erreur par défaut qui tient au fait de la grande difficulté, pour ne pas dire peut-être l'actuelle impossibilité, de dégazer totalement une surface solide.

e) *Nature de l'interface.* — Nous avons dégagé une expression de l'énergie d'interface solide-liquide :

$$I = E_{SL} - \frac{Af}{B + f}$$

dans laquelle E_{SL} représente l'énergie d'interface maximum qui intervient si la surface est parfaitement propre.

Le terme $\frac{Af}{B+f}$ est la diminution de l'énergie d'interface correspondant à la « souillure » progressive de la surface solide.

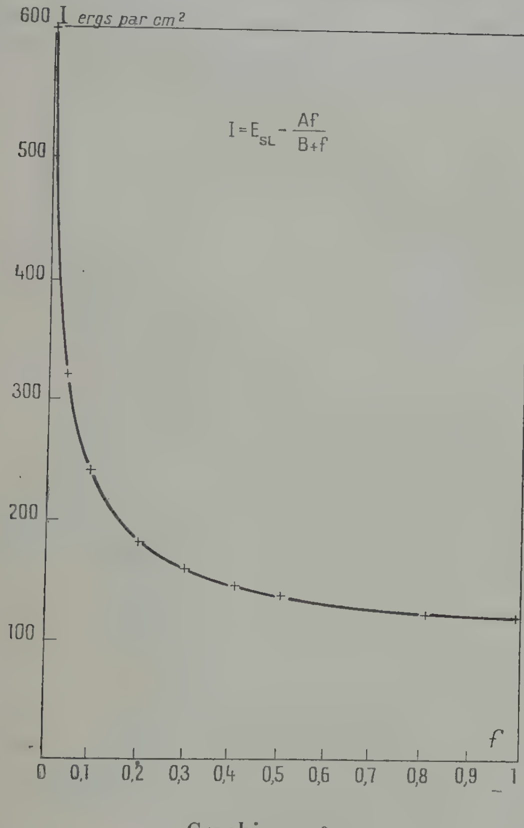
Exprimer I en fonction de f proportion de surface « tapissée » de molécules adsorbées est en accord avec les conclusions de Wilkins (150) qui recommande, d'après des arguments de mécanique statistique, de calculer la chaleur d'adsorption en tenant compte de la fraction de surface couverte et non de la quantité de surface.

Le graphique n° 2 montre la variation de I :

$$I = E_{SL} - \frac{Af}{B+f}$$

pour A = 500, B = 0,04 quand f varie de 0 à 1.

La signification physique de cette courbe est que la décroissance de l'énergie d'interface est très rapide à partir des premières molé-



Graphique n° 2.

cules adsorbées qui se fixent sur les emplacements actifs de la surface solide et en altèrent complètement le caractère énergétique.

Que peut-on dire du terme E_{SL} de l'expression de l'énergie d'interface I ?

E_{SL} n'est vraisemblablement pas une fonction simple de plusieurs grandeurs que nous pensons être :

l'énergie totale de surface solide ;
l'énergie totale de surface liquide ;
la compressibilité du liquide ;
la température ;
la pression.

1° *L'énergie totale de surface solide.* — J'ai dit plus haut que toute l'énergie totale de surface n'est pas libérée par immersion, cependant il est certain qu'elle intervient. En effet, si elle n'intervenait pas, les variations d'enthalpie d'immersion de différents solides, dans un même liquide, exprimés en ergs par centimètre carré, seraient égales.

Ce n'est pas le cas, par exemple, comme l'a montré W. D. Harkins (61) :

ΔH *pour l'immersion dans* H_2O *à 25° C.*

$BaSO_4$	490 ergs/cm²
TiO_2	520 »
Si	580 »
SiO_2	600 »
ZrO_2	600 »
SnO_2	680 »
$ZrSiO_4$	850 »
Graphite. . . .	175 »

2° *L'énergie totale de surface liquide.* — Il en est de même pour l'énergie totale de surface liquide. Si elle n'intervenait pas les ΔH d'immersion d'un même solide dans différents liquides seraient égales.

A partir des résultats de W. D. Harkins (64) j'ai établi le tableau suivant :

ΔH *d'immersion de* TiO_2 *à 25° C.*

Liquides	ΔH	Energie totale de surface liquide
Eau	520 ergs/cm²	120 ergs/cm²
Alcool éthylique. . .	500 »	50 »
Acétate d'éthyle. . .	360 »	60 »
Alcool butylique . .	350 »	50 »
Nitrobenzène. . . .	280 »	80 »
CCl_4.	240 »	60 »
Benzène	150 »	70 »
Isooctane	105 »	50 »

Ce tableau montre que l'énergie totale de surface liquide n'intervient pas de façon simple dans le terme E_{SL}.

3° *La compressibilité du liquide.* — Dans sa « théorie du potentiel » M. Polanyi (112) définit le potentiel d'adsorption en un point près de l'adsorbant par le travail exécuté par les forces d'adsorption pour amener une molécule de la phase gazeuse à ce point.

Ce travail est conçu comme un travail de compression et son expression mathématique est donnée par l'équation :

$$E_i = \int_{\delta x}^{\delta i} V dp$$

où E_i est le potentiel d'adsorption en un point où la densité de la substance adsorbée est δi, δx est la densité de la phase gazeuse et $V = \frac{M}{\delta}$, M est la masse moléculaire de l'adsorbat.

L'intégration est difficile car l'équation d'état du gaz adsorbé est inconnue. L'auteur admet certaines approximations. En particulier, il suppose d'abord que le liquide est incompressible, puis il fait une correction de compressibilité. Berenyi (15) l'a établie empiriquement.

La correction de compressibilité est difficile à calculer car il faut supposer arbitrairement une certaine distribution du potentiel dans l'espace d'adsorption et une certaine valeur pour E_0 potentiel d'adsorption à la surface de l'adsorbant. Mc Bain et Britton (91) ont réfuté la théorie du potentiel par une preuve expérimentale. Il a été établi que leurs résultats ne condamnent pas la théorie de Polanyi mais sont en accord avec elle.

Goldmann et Polanyi (56) ont modifié la théorie du potentiel pour tenir compte des idées modernes. La théorie mécanique du quantum et des interactions moléculaires ne reconnaît pas l'existence de forces agissant à grande distance de la surface de l'adsorbant et attirant plusieurs couches de molécules adsorbées. Ils ont substitué une représentation unimoléculaire sans altérer les aspects quantitatifs de la théorie.

En 1928, H. Zeise (156) a comparé la théorie de Polanyi à celle de Langmuir en utilisant les résultats de Miss Homfray (69), Titoff (136) et Richardson (121). Sa conclusion est que les résultats expérimentaux cadrent mieux avec l'équation de Langmuir.

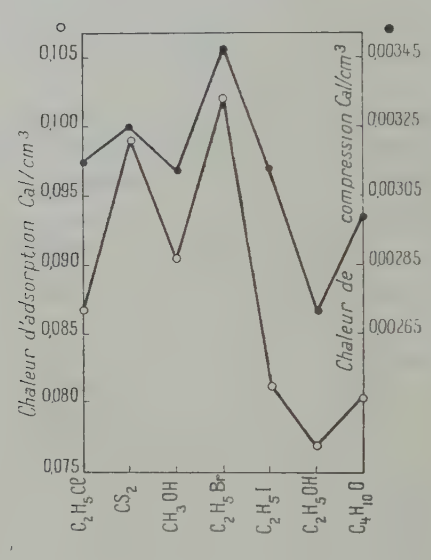
D'autre part, S. Brunauer (25), p. 235, signale que pour obtenir un ordre de grandeur des forces d'attraction Lamb et Coolidge ont comparé les chaleurs d'adsorption avec les chaleurs de compression de plusieurs liquides. Il donne les résultats pour 7 liquides de 20 à 80° C. jusqu'à 12 000 atm.

Le parallélisme entre ces deux grandeurs milite en faveur de l'influence de la compressibilité des liquides sur l'adsorption et par voie

de conséquence, sur la variation d'enthalpie d'immersion. Graphique n° 3.

Goldmann et Polanyi (56) ont montré que seulement une partie de la chaleur d'adsorption est due à la chaleur de compression.

4° *Température et pression.* — En ce qui concerne l'influence de la température et de la pression, il suffit de la signaler pour mémoire. En général on travaille à pression atmosphérique et à température constante.



Graphique n° 3.

4. **Conclusion.** — La conclusion de ce chapitre est que le raisonnement thermodynamique a permis d'établir une expression de l'énergie d'interface :

$$I = \sigma\left(E_{SL} - \frac{Af}{B+f}\right)$$

dans laquelle σ est égal à l'aire impliquée,

f est la proportion d'aire souillée,

A et B, deux constantes dont nous avons vu la signification physique.

$$E_{SL} = F(E_S, E_L, C, T, p)$$

(fonction compliquée de l'énergie totale de surface solide, énergie totale de surface liquide, compressibilité du liquide, température, pression, qui reste à préciser),

et de proposer une nouvelle expression de la variation d'enthalpie d'immersion :

$$-\Delta H = -\sigma\left[f E_L + (1-f)\left(E_{SL} - \frac{Af}{B+f}\right)\right]$$

qui rend compte de tous les phénomènes observés jusqu'à présent.

CONCLUSION

1. Le mouillage.

Les relations de Neumann . . .	$\gamma_{12} + \gamma_{13} \cos\theta = \gamma_{23}$
De Dupré	$W = \gamma_{23} + \gamma_{13} - \gamma_{12}$
Et de Young	$W = \gamma_{13}\,(1 + \cos\theta)$

(les indices 1 et 2 s'appliquent à 2 liquides ou à un liquide et un solide ; l'indice 3 à l'air. W est l'énergie d'adhésion θ angle de contact) sont en accord avec l'expérience en ce qui concerne 2 liquides.

Dans le cas d'un solide et d'un liquide, la variation de la tension d'interface avec la contamination de la surface, explique peut-être les écarts notables entre la théorie et l'expérience.

L'angle de contact d'un liquide sur une surface solide plane varie de façon importante suivant les auteurs. Ce n'est pas une grandeur bien définie. Il existe 2 valeurs extrêmes correspondant aux cas où le liquide avance ou recule sur la surface solide.

D'autre part, l'angle de contact dépend du volume de la goutte de liquide, sauf dans le cas particulier où $\theta = 90°$. De plus, la représentation classique de l'équilibre d'une goutte d'un liquide sur une surface solide plane horizontale, défie les lois de la mécanique, comme le remarque R. Morlock (98 *bis*).

Le tableau suivant donne les valeurs extrêmes de l'angle de contact de l'eau pure sur différentes substances :

Substances	Maximum	Minimum
Magnétite	80°8	21°7
Pyrite	80,8	25,5
Chalco-pyrite	87	37
Molybdénite	62,5	12,6
Carbonate de chaux	85,5	39,6
Quartz	58,5	19,5
Galène	73,0	35,0
Blende	81,0	47,0
Marcassite	85,5	56,5
Verre	39,5	33,0

D'après H. L. Sulman (130).

Le tableau suivant illustre la divergence des résultats suivant les expérimentateurs :

Angles de contact de gouttes d'eau pure.

Expérimentateur	Galène	Blende	Spath fluor	Calcaire	Quartz	Talc
Sulman (130)	35-75°	—	—	39-85	19-85	—
Schranz (124)	70-75	71-72	—	45	55-58	— (*c*)
Weustenfeld (147)	45-60	30-60	20-40	20	20	— (*c*)
Luyken et Bierbrauer (90) .	81	77	76	43	36	— (*a*)
Rehbinder (119).	47 (*a*)	46 (*b*)	—	10(*c*)	10 (*d*)	69-77 (*e*)
Eschenbach, Petersen et Pöpperle (46)	70-75	79-82	87-91	67-81	45-48	81-87 (*a*)

(*a*) (*b*) (*c*) face polie ; (*d*) face brute ; (*e*) face cristalline.

2. **L'agrégation de poudres.** — La tendance à l'agrégation de solides pulvérulents incorporés à certains liquides s'explique dans une certaine mesure par l'état de surface du solide.

En effet, 2 grains solides de surface parfaitement propre ne peuvent s'agglomérer dans les conditions normales de température et de pression, car les surfaces solides ne peuvent venir suffisamment près l'une de l'autre pour qu'interviennent les énergies de surface. Les surfaces solides peuvent se « contacter » en des points, jamais suivant une surface, à cause de l'irrégularité des surfaces solides à l'échelle moléculaire.

Par contre, des molécules étrangères (gaz ou vapeur) qui se fixent aux points de plus grande activité énergétique des surfaces solides, peuvent servir de pont entre les grains. Des amas peuvent se former qui empêchent le liquide de « mouiller » la surface solide.

Ces forces de cohésion entre grains solides sont, bien entendu, très inférieures à la cohésion du solide. L'expérience montre d'ailleurs que ces amas de grains sont détruits par écrasement.

Inversement la dispersion d un solide pulvérulent dans un liquide, serait facilitée par le « nettoyage » de la surface du solide

On conçoit aisément que le processus : dégazage poussé, suivi d'immersion dans un liquide, pourrait servir à préparer des échantillons destines au microscope électronique.

Cette méthode a l'avantage sur celle qui utilise des agents de dispersion, de ne modifier en rien la surface du solide.

3. **Le dégazage.** — C'est un fait d'expérience que le dégazage d'une surface solide n'est pas une fonction linéaire du temps. Le volume de gaz enlevé par unité de temps décroît rapidement et un dégazage total est une opération difficile à réaliser, surtout pour de grandes surfaces : solides pulvérulents.

Ce fait confirme les idées que j'ai développées sur l'énergie d'interface solide-liquide.

L'expression que j'ai proposée pour rendre compte de la variation d'enthalpie d'immersion d'une surface solide à différents degrés de « propreté », si elle est correcte, permet de se dispenser d'un dégazage total pour connaître la valeur de l'énergie d'immersion d'une surface parfaitement propre. En effet, il suffit de connaître une partie suffisante de la courbe $\Delta H = F(f)$ pour définir les constantes A et B.

On comprend pourquoi il est si difficile de dégazer totalement une surface solide.

Les premières molécules étrangères adsorbées sont les plus difficiles à extraire (par l'action simultanée de la chaleur et du vide) car ce sont elles qui se sont fixées sur les emplacements actifs de la surface solide.

Puisque la formation d'une interface solide-liquide libère de l'énergie, conformément au principe de Le Chatelier, un abaissement de température favorise cette formation.

Inversement, une élévation de température favorise la destruction de l'interface solide-liquide, donc le dégazage.

La pratique courante du dégazage utilise l'action combinée de la chaleur et du vide. L'action du vide est de soustraire les molécules désorbées à l'action de la surface. Le vide seul ne dégaze que très peu. L'agent actif du dégazage est la température ainsi que le montrent mes résultats numériques sur le TiO_2 anatase.

4. **Mouillage préférentiel.** — La connaissance de la variation d'enthalpie d'immersion d'un solide pulvérulent de surface propre dans plusieurs liquides, permet de savoir par quel liquide un solide se laissera plus aisément mouiller.

Le mouillage est un caractère d'un couple solide-liquide donné plutôt qualitatif (40), je l'ai dit en commençant. La variation d'enthalpie d'immersion permet de chiffrer le mouillage.

Le classement par variations d'enthalpie d'immersion croissantes donnera l'ordre de préférence de plus en plus grand de la surface solide pour les liquides considérés.

D'autre part, considérons un liquide A qui contient une petite quantité d'un liquide B miscible à A. Si la variation d'enthalpie d'immersion d'une surface solide est celle du couple solide-liquide B il s'ensuit que des deux liquides, le liquide B mouille préférentiellement le solide.

5. Mesure de l'aire d'un solide pulvérulent. — Je cite cette utilisation pour mémoire car j'ai déjà exposé, page 21, la méthode de W. D. Harkins et G. Jura (65).

6. Energétique de surface. — La méthode permet de connaître un renseignement difficile à préciser dans l'état de nos connaissances des phénomènes de surface, sur la nature énergétique de la surface.

Je précise ma pensée par un exemple :

L. de Brouckère (49 *bis*), pp. 136-137, cite le cas de 3 échantillons de $BaSO_4$ qui diffèrent par le signe de la charge qu'ils prennent au contact de l'eau pure et par leurs propriétés adsorbantes. La différence entre les deux types de cristaux n'est pas due à l'empoisonnement de la surface par un excès de réactif précipitant. Ces deux types donnent des rœntgénogrammes identiques à ceux de la barytine naturelle.

La différence réside donc uniquement dans la couche superficielle.

Des mesures de variation d'enthalpie d'immersion permettraient de préciser nos connaissances de leur « état » de surface.

De nombreux exemples tirés de la pratique industrielle pourraient être cités :

Tout carbon-black n'est pas propre à renforcer le caoutchouc (127) (106).

Le comportement variable des pâtes céramiques à la cuisson (80) et (81).

Les irrégularités de dispersion des pigments dans les peintures (92) (32) (23) (155).

7. Champ d'application de la méthode. — Les possibilités d'application sont très nombreuses. Tous les phénomènes, toutes les réactions, toutes les fabrications où interviennent des solides pulvérulents pourraient être étudiés par la variation d'enthalpie d'immersion des systèmes solide-liquide.

Dans la partie historique, j'ai cité les phénomènes qui ont déjà reçu un début d'étude : charbon, lubrification, sols et terres, constante diélectrique, métallurgie des poudres, pigments, renforcement du caoutchouc.

Il est certain que la liste pourrait être complétée. Par exemple par la catalyse, le frittage, la corrosion, le béton, la flottation, la céramique, la peinture.

Cette énumération n'a pour but que de montrer la fécondité de la méthode microcalorimétrique. Son véritable domaine est la connaissance des surfaces et des « états » de surface.

BIBLIOGRAPHIE

1. N. K. Adam. — *The physics and chemistry of surfaces*, 3e éd., Oxford Univ. Press. London, Humphrey Milford (1941).
2. A. O. Allen, A. Knoll, L. W. Ryan et C. Murray. — The theoretical and practical aspects of wetting dans *Protective and Decorative Coatings*, vol. **4**. J. J. Mattiello. New-York, John Wiley and Sons Inc., 2e éd., 1946.
3. Amagat. — *C. R.*, 1893, **116**, 946.
4. K. Andress et E. Berl. — *Zeitsch. Phys. Chem.*, 1926, **122**, 81.
5. D. H. Andrews. — *Journ. Amer. Chem. Soc.*, 1926, **48**, 1287.
6. F. A, Askew, N. S. Jackson, O. Gatty et J. H. Wolfenden. — *Journ. Chem. Soc. London*, 1934 [2], **137**, 1362.
7. W. Bachmann et C. Brieger. — *Koll. Zeitsch.*, **36** [Ergänzungsband, Zsigmondy, *Festschrift*, 1925, **142**].
8. D. H. Bangham et R. I. Razouk. — *Trans. Faraday Soc.*, 1937, **33**, 1459-1463 ; *Proc. Roy. Soc. London*, A, 1938, **166**, 572-586 ; et aussi R. I. Razouk. *Ph. D. Thesis*, Le Caire, 1939.
9. F. Barry et E. P. Barrett. — *Journ. Amer. Chem. Soc.*, 1933, **55**, 3088.
10. F. E. Bartell et E. G. Almy. — *Journal Phys. Chem.*, 1932, **36**, 475, 985.
11. F. E. Bartell et Y. Fu. — *Colloïd Symposium Annual* (7th Colloid Symposium Monograph), éd. John Wiley and Sons, New-York, 1930, **7**, 135.
13. Bedaux. — *Cours de mesures*. Paris, fasc. **1**, 23.
14. Bellati. — Sul Calore svolto Nel bagnare le polveri. *Atti del. R. Ist. Veneto*, 1900, **8**, parte seconda, 931.
15. Berenyi. — *Z. Phys. Chem.*, 1923, **105**, 55.
16. Robert Berthon. — *Thèse Nancy*, 1933.
17. Blake. — *Ind. Eng. Chem.*, 1932, **24**, 1288.
18. J. de Boer et J. Custers. — *Zeits. Phys. Chem.*, B, 1934, **25**, 225.
19. A. Boutaric. — Les phénomènes d'adsorption en milieu liquide. *La Revue Scientifique*, no 3207, avril 1942.
20. G. E. Boyd et W. D. Harkins. — The energy of immersion of cristalline powder in water and organic liquids. *Journ. Amer. Chem. Soc.*, mai 1942, **64**, 1190.
21. G. E. Boyd et W. D. Harkins. — *Journ. Amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 1188.

21 *bis*. Léon Brillouin. — *Journ. Phys.*, 1938 [7], **9**, 462.

22. F. E. Browne et J. H. Mathews. — In *Colloid Chemistry* de J. Alexander, vol. **1**, 456, New-York, 1926.
23. O. J. Brown jr et W. R. Smith. — *Ind. Eng. Chem.*, 1942, **34**, 352 354.
24. S. Brunauer. — *The adsorption of gases and vapours*, vol. **1**, 1944, p. 239. London Oxford Univ. Press.
25. S. Brunauer. — *The adsorption of gases and vapours*, vol. **1**, Physical adsorption. Princeton Univ. Press, 1945.

26. N. A. de Bruynes. — *Journ. Sci. Inst.*, n° 2, févr. 1947, **24**, 29.
27. H. Burstin et J. Winkler. — *Zeitsch. Chemie u. Chem. Technologie der Brennstoffe*, 1929, **10**, Heft 7.
28. Cantoni. — *Rendi Conti del R. Istituto Lombardo*, 1866, **8**, 135.
29. P. Chappuis. — *Ann. Physik*, 1879, **8**, 1 ; *Wied. Ann.*, 1883, **19**, 21.
30. A. S. Coolidge. — *Journ. Amer. Chem. Soc.*, 1926, **48**, 1795.
31. J. L. Culberston et L. L. Winter. — *Journ. Amer. Chem. Soc.*, 1937, **59**, 308.
32. J. Crouet. — *Peint. Pigm. Vernis*, 1944, **20**, 162-164.
33. J. M. Dallavalle. — *Micromeritics, the technology of fines particles.* N. Y. Chicago, Pitman Publ. Corp., 1943.
34. E Darmois et Mlle G. Sutra. — *C. R.*, 20 mai 1946, **222**, 1286-1288.
35. E. Darmois. — *Journ. Phys.*, 1941, **2**, 2.
35 *bis*. E. Darmois. — *Thermodynamique*, Paris, 1946.
36. E. Darmois. — *L'État liquide de la matière*, éd. Albin Michel, Paris, 163 et s.
37. Caroll C. Davis. — *The Chemistry and Technology of Rubber.* Reinhold Publishing Corp., New-York, 1937.
38. Raymond Defay, voir 52. — *Etude thermodynamique de la tension superficielle.* Gauthier-Villards, 1934.
39. B. E. Dent. — *Phil. Mag.*, 1929, [7], **8**, 530.
40. H. Devaux, P. Woog, M. Abribat, A. Dognon et R. Lecomte du Noüy. — Sur les phénomènes de mouillabilité et les applications de ces phénomènes. *Act. Sci. et Ind.*, n° 932, 1942.
41. Yves Doucet. — *Journ. Phys.*, mars 1943, n° 3, **4**, 41-56.
42. A. Dunstan, F. B. Thole et F. G. Remfry. — *Journ. Soc. Chem. Ind.*, 1924, **43**, 633.
43. A. Dustan, F. B. Thole et Remfry. — *Journ. Soc. Chem. Ind.*, 1924, **43**, 197.
44. P. H. Emmett. — Gas adsorption methods, for measuring surface area of adsorbents. *Ind. Eng. Chem.*, juillet 1945, 639-644.
45. Ercolini. — *Nuovo Cimenti*, février 1899 [4], vol. **9**.
46. J. Eschenbach, W. Petersen et J. Pöpperle. — *Metall. u. Erz.*, 1935, **32**, 91-118.
47. Warren, W. Ewing. — *Ind. Eng. Chem.*, 1931, **23**, 427-429.
48. Warren, W. Ewing. — *Journ. Amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 1317.
49. D. T. Ewing et George T. Bauer. — *Jour. Amer. Chem. Soc.*, 1937, **59**, 1548-1553.
49 *bis*. G. I. Finch. — *La diffraction des électrons et la structure des surfaces*, Chaire Francqui, Université Libre de Bruxelles, 1937-1938, éd. E. D. K. Maison Desoer, Liège.
50. G. G. Fitzgerald. *Nature*, 1894, **49**, 293-316.
51. Fowler et Guggenheim, 1939, cité par Kemball et Rideal, 75.
52. Herbert Freundlich. — *Colloid and Capillarity Chemistry.* Traduit de la 3e édition par H. Stafford Hatfield. Methuen and Co Ltd, London, 817.
53. Freyssinet. — *Une révolution dans les techniques du béton.* Paris, 1936.
54. H. Gaudechon. — *C. R.*, 1913, **157**, 209.
55. Hans Geret. — Publication du Laboratoire fédéral d'essai de matériaux annexé à l'Ecole Polytechnique Fédérale de Zurich. Juillet 1931.

56. Goldmann et Polanyi. — *Z. Phys. Chem.*, 1928, **132**, 321.
57. Gore. — *Birm. Phil. Soc. Proc.*, 1893, **9**, 1 ; *Phil. Mag.*, 1894, **37**, 306.
58. L. G. Gurvich. — *Journ. russ. Phys. Chem. Soc.*, 1915, **47**, 805, partiellement reproduit par : *Journ. Amer. Chem. Soc.*, 1917, **39**, 1893. Koll. *Zeitschr.*, 1923, **32**, 80; 1926, **38**, 247.
59. W. D. Harkins. — *Proc. Nat. Ac. Sci.*, février 1920, **6**.
60. W. D. Harkins. — *Proc. Nat. Ac. Sci.*, 1919, **5**, 562.
61. W. D. Harkins et G. Jura. — The surfaces of solids and liquids and the films that form upon them, dans *Colloid Chemistry, theoretical and applied.* J. Alexander. Reinhold Publ. Corp., 1946.
61 *bis*. W. D. Harkins. — Surface films on solids and liquids. *Colloid Chemistry*... J. Alexander.
62. W. D. Harkins. — *Journ. Chem. Phys.*, 1942, **10**, 268.
63. W. D. Harkins et R. Dahlstrom. — *Ind. Eng. Chem.*, 1930, **22**, 897.
64. W. D. Harkins et G. E. Boyd. — The binding energy between a crystalline solid and a liquid. *Journ. Amer. Chem. Soc.*, mai 1942, **64**, 1195.
65. W. D. Harkins et G. Jura. — *Journ. Amer. Chem. Soc.*, 1944, **66**, 1366.
66. E. Haworth et D. H. Andrews. — *Journ. Amer. Chem. Soc.*, 1928, **50**, 2998.
67. H. Herbst. *Kolloid Z.*, 1935, **71**, 282 290.
68. Hock et ses élèves. — *Kautschuk*, 1927, **3**, 207 ; *Z. Elektrochem.*, 1928, **34**, 662-664.
Boström. — *Kolloid Chem. Beihefte*, 1928, **26**, 439 ; *Rubber Chem. Tech.*, 1929, **2**, 259.
Hartner. — *Kolloid Chem. Beihefte*, 1929, **30**, 83 ; *Rubber Chem. Tech.*, 1930, **3**, 215.
69. Miss I. F. Homfray. — *Z. Phys. Chem.*, 1910, **74**, 129.
70. B. Iliin, A. V. Kiselev. — *Journ. Phys. Chem. USSR.*, 1939, **13**, 660-674.
71. B. Iliin, A. A. Leontiew, S. W. Bragin. — *Phil. Mag.*, 1937, **23**, 294-301.
72. H. Janert. — *Z. Pfl. ernähr. Düngung. Bodenk.*, A, 1931, **19**, 281.
72 *bis*. E. Joumier et J. Perrier. — *C. R.*, n° 17, **227**, 839-841.
73. K. G. Junck. — *Pogg. Ann.*, 1865, **125**, 292.
74. Lord Kelvin. — *Phil. Mag.*, 1859, **17**, 61.
75. C. Kemball et E. K. Rideal. — *Proc. Roy. Soc. London*, 1946, **187**.
76. Krczil. — *Kolloid Z.*, 1932, **58**, 183 ; *id.*, 1932, **59**, 44.
77. Lagergren. — *Kgl. Vetenskaps Akad. Stockolm.*, 1898, **24** B.
78. A. B. Lamb et A. S. Coolidge. — *Journ. Amer. Chem. Soc.*, 1920, **42**, 1146.
79. I. Langmuir. — *Phys. Rev.*, 1916 [2], 8, 149 ; *Journ. Amer. Chem. Soc.*, 1916, **38**, 2221 ; 1917, **39**, 1848.
80. R. Lecuir. — *C. R.*, 1945, **220**, 318.
81. R. Lecuir. — *L'Ind. Céram.*, 1948, n° 384, 44.
82. F. Lenel. — *Zeits. Phys. Chem.* (B), 1933, **23**, 379.
83. J. E. Lennard-Jones et Devonshire. — *Proc. Roy. Soc.*, 1937, **163** A, 53 ; 1938, **165** A, 1.
84. *a*) J. E. Lennard Jones et P. A. Taylor. — *Proc. Roy. Soc.*, 1925, **109**, 476.
b) J. E. Lennard-Jones et B. E. Dent. — *Proc. Roy. Soc.*, 1928, **121** A, 247.

85. J. Leslie. — *Tillock's Phil. Mag.*, 1802, **14**, 201.
86. G. N. Lewis et D. Randall. — *Thermodynamics*. New-York, 1923, 162.
87. C. E. Linebarger. — *Phys. Review*, juillet 1901, vol. **13**, nº 1.
88. S. G. Lipsett, F. M. G. Johnson et O. Maass. — *Journ. Amer. Chem. Soc.*, 1927, **49** [2], 1940.
89. F. London. — *Zeits. Phys. Chem.* (B), 1931, **11**, 246.
90. W. Luyken et E. Bierbrauer. — *Metal. u. Erz.*, 1929, **26**, 197; *Mitt. Kaiser Wilhem Inst. Eisenforschg.* Dusseldorf, 1929, **11**, 37.
91. Mc Bain et Britton. — *Journ. Amer. Chem. Soc.*, 1930, **52**, 2198.
92. E. Mac Millen. — *Ind. Eng. Chem.*, 1929, **21**, 1937.
93. R. Macy. — *Jour. Phys. Chem.*, 1931, **36**, 1397.
94. T. Martini. — *Atti de R. Inst. Veneto*, 1897, **8**, 502 ; 1898, **9**, 927 ; 1900, **59**, parte II, 615-650.
95. J. Mattiello. — *Protective and Decorative Coatings*. New-York, John Wiley and Sons inc., 2e éd., 1946, vol. **4**, 23, chap. Ier.
A. O. Allen, A. Knoll, L. W. Ryan et C. Murray. — *Theoretical and practical aspects of Wetting*.
96. Meissner. — *Ann. Physik Chem.*, 1886, **29**, 114.
97. Melsens. — *Mémoires de l'Acad. Belgique*, 1873, **23**; *Ann. Chim. Phys.*, 1874 [5], **3**, 522.
98. Félix Michaud. — *Journ. de Chim. Phys.*, 1939, **36**, 23-35.
98 *bis*. R. Morlock. — *a*) *Thèse Marseille*, 1946 ; *b*) La notion de champ de forces superficielles et quelques-unes de ses applications. *Peint. Pig. Vernis*, juin 1948, vol. **24**, nº 6.
99. P. B. Muller. — *Helv. Chem. Acta*, 1943, **26**, 1945.
100. Nutting. — *J. Phys. Chem.*, 1927, **31**, 531.
101. Obreimoff. — *Proc. Roy. Soc.*, 1930, A **127**, 290.
102. S. Papkov et V. Kargin. — *Acta physicochim. URSS.*, 1937, **7**, 667.
103. G. J. Parks. — *Philosophical Mag.* and *Journal of Sc.*, juil.-déc. 1902, [6], vol. **4**, 240-253.
104. W. A. Patrick et C. E. Greider. — *Journ. Phys. Chem.*, 1925, **29**, 1031.
105. W. A. Patrick et F. V. Grimm. — *Journ. Amer. chem. Soc.*, 1921, **43**, 2144.
106. T. Patryn et S. Pilat. — *Caoutchouc and Rubber, USSR*, 1940, nº 10, 14-16.
107. H. E. Patten. — Heat transference in Soils. *U. S. Bur. Chem. and Soils Bull.*, 1909, nº 59.
108. Linus Pauling. — *The Nature of the Chemical bond and the structure of molecules and crystals*. Cornell University Press. London, Humphrey Milford ; Oxford Univ. Press, 1948, 343.
109. J. Perrin. — *J. de Chim. Phys.*, 1923, **20**, 508.
110. Maurice Pesez et René Berret. — Méthode de mesure de la chaleur de mouillage des charbons décolorants. *Chim. et Ind.*, juill. 1947, vol. **58**, nº 1.
111. Polanyi. — *Z. Physik*, 1921, **7**, 323.
112. Polanyi. — *Vorh. deut. Physik Ges.*, 1914, **16**, 1012.
113. M. Polanyi et F. London. — *Naturew.*, 1930, **18**, 1099.
114. M. C. S. Pouillet. — *Ann. de Chim. et Phys.*, 1822 [2], **20**, 141.
115. T. D. Pozdnyakova. — *Sci. Rept. Leningrad State Univ.*, 1936, **2**, nº 2, 103-120.

116. R. I. Razouk. — *J. Phys. Chem.*, fév. 1941, **45**, n° 2.
117. R. I. Razouk. — *J. Phys. Chem.*, 1941, **45**, 179-189, 190-194.
118. P. Rehbinder. — *Trans. Faraday Soc.*, 1940, **36**, 295-305.
119. P. Rehbinder et Fr. L. Krajuschkina. — *Zeitschr. Phys. Chem.*, 1929, A **142**, 282.
120. P. Rehbinder et M. Lifetz et M. Rimskaja. — *Koll. Z.*, 1934, **66**, n° 1, 40-50.
121. L. B. Richardson. — *Journ. Amer. Chem. Soc.*, 1917, **39**, 1828.
122. R. Ruyssen. — *J. Pharm. Belg.*, 1943, **2**, 84.
123. L. W. Ryan, W. D. Harkins et D. M. Gans. — *Ind. Eng. Chem.*, 1932, **24**, 1288.
124. S. Schranz. — *Metall. u. Erz.*, 1914, **11**, 462.
125. G. Schwalbe. — *Ann. Physik*, 1905, **16**, 32.
126. F. Seitz. — *The Modern theory of solids*. Mc Graw-Hill Book Co inc., 1940.
127. W. R. Smith, F. S. Thornhill et R. I. Bray. — *Ind. Eng. Chem.*, oct. 1941, **33**, 1303.
128. Steele. — *Physics*, 1931, **1**, 101.
129. D. R. Stull. — *Journ. Amer. Chem. Soc.*, 1937, **59**, 2726.
130. H. L. Sulman. — *Bull. Inst. Min. Met. London*, 1919, 182 ; *Trans. Inst. Min. Met. London*, 1920, **29**, 24.
131. Mlle G. Sutra et E. Darmois. — *C. R.*, 12 janvier 1948, **226**, 177-179.
132. W. Swietoslawski. — *Microcalorimetry*. Reinhold Publishing Corp. New-York, 1946.
133. W. Tarasoff. — *Phys. Zeitschr.*, 1924, **25**, 369.
134. Tate. — *Phil. Mag.*, 1860 [4], **20**, 508.
135. A. Tian. — a) *C. R.*, 1922, **174**, 1453 ; b) *Journ. Chim. Phys.*, 1923, **20**, 132-166 ; c) *Journ. Chim. Phys.*, 1933, **30**, 665 ; d) *Ann. Fac. Sci. Marseille*, 1933 [2], **5**.
136. A. Titoff. — *Z. Phys. Chem.*, 1910, **74**, 641.
137. Jacques Tonnelat. — Etude et Construction d'un microcalorimètre. Application au rendement de la photosynthèse. *Thèse Paris*, 1946.
138. J. J. Trillat. — *Thèse Paris*, 1929.
139. J. J. Trillat et Motz. — *Ann. de Phys.*, 4 oct. 1935, 281-304.
140. Wellinger. — *C. R.*, 1932, 1015.
142. H. A. Wadsworth. — *Soil Science*, 1938, **45**, 251-262.
143. H. A. Wadsworth. — *Soil Science*, 1939, **47**, 385-390 et 473-478.
144. Louis Weil. — *C. R.*, 5 juillet 1948, **227**, n° 1, 48.
145. Von Weimarn. — *Journ. Russ. Phys. Chem. Soc.*, 1908, [40], **11** (en russe).
146. J. Weiss. — Theory of filler reinforcement in rubber. *Transactions* (Institution rubber Industry), juin 1942, vol. **18**, n° 1.
147. A. Weustenfeld. — *Dissertation*. Freiberg, 1920.
148. B. Whipp. — *Phil. Mag.*, 1934, **18**, 745-759.
149. Wiedmann et Lüdeking. — *Wied. Ann.*, 1885, **25**, 145.
150. P. J. Wilkins. — *Proc. Roy. Soc. London*, 1938, **164**, 496.
151. P. J. Wilkins. — *Proc. Roy. Soc. London*, 1938, **164**.
152. A. M. Williams. — *Proc. Roy. Soc. (Edinburgh)*, 1916, **37**, 16 ; 1918, **39**, 48-52.
153. Willy Wildi. — *Diss.*, E. T. H., 1929.
155. Z. W. Wolkowa. — *Acta Phys. Chem. URSS.* (russe), 1934, **1**, 247 ; 1935, **1**, 3113.
156. H. Zeise. — *Z. Phys. Chem.*, 1928, A **136**, 385 ; 1928, A **138**, 289.

ÉTUDE DE PHÉNOMÈNES DE MAGNÉTOSTRICTION STATIQUE ET DYNAMIQUE D'ALLIAGES FE-NI AUSTÉNITIQUES

Par M. Henri DEVÈZE

INTRODUCTION

1. — Les dimensions des corps ferro-magnétiques varient avec l'aimantation. Réciproquement, ces mêmes corps, subissant une contrainte mécanique, présentent une variation de leurs propriétés magnétiques.

Le premier phénomène est la magnétostriction proprement dite, le second est la magnétostriction inverse.

L'influence de l'aimantation sur les dimensions d'un corps ferro-magnétique a été étudiée pour la première fois par Joule en 1842 qui observe pour le fer un petit allongement approximativement proportionnel au carré de l'aimantation.

Wiedmann en 1860 observe la torsion d'un fil sous l'effet d'un champ magnétique parallèle à son axe.

Mayer en 1873 trouve que cet allongement laisse subsister une déformation résiduelle.

Barret en 1874 découvre la contraction du nickel.

Bidwell en 1894 construit pour le fer, le cobalt, le nickel, les courbes de variation de la longueur pour un cycle complet d'aimantation avec ou sans contrainte mécanique.

Nagaoka et Honda en 1900 étendent leurs investigations sur un grand nombre de substances et utilisent des variations plus importantes de champ magnétisant. Alors que leurs prédécesseurs avaient étudié principalement le comportement de fils, ces savants mesurent les variations de longueur de barreaux et les changements de volume d'ovoïdes.

Le phénomène de magnétostriction inverse a été, lui aussi, étudié par de nombreux chercheurs :

Villari en 1865, Honda et Schimizu vers 1902 et plus récemment

Bukley et Mac Keehan (1925), Faurer en 1926 enfin, sur la variation de perméabilité de fils de nickel.

Les études de ces phénomènes statiques ont donc une origine assez éloignée.

Plus récentes sont celles effectuées sur les phénomènes dynamiques de magnétostriction qui ont lieu lorsqu'un corps ferro-magnétique est soumis à un champ alternatif.

Le nickel et ses alliages en particulier ont fait l'objet de nombreux travaux, tels ceux de Schulze (1938), et d'applications diverses :

Emission d'ultra-sons en vue des communications et des sondages sous-marins (dès 1917 par les belligérants).

Réalisation d'oscillateurs électriques stabilisés avec ou sans émission d'ultra-sons (Pierce, Bergmann).

Filtres passe-bande (Hall).

Mesure d'efforts mécaniques (Javonsky).

Détection de défauts dans les matériaux (Meyer, Buchmann).

L'étude que nous présentons s'applique à des alliages de fer-nickel austénitiques.

La première partie comprend la description d'appareils générateurs des phénomènes statiques et dynamiques de magnétostriction et celle des appareils de mesures.

La deuxième partie expose la conduite des expériences et des mesures.

Les moyens adoptés pour les mesures de magnétostriction statique sont variés : amplification mécanique des déformations, méthode rapide et peu précise (Nagaoka, 1900), interférences lumineuses (Schimizu, 1902), battements d'oscillateurs électriques (Schulze, 1928), méthode précise mais peu rapide.

Nous avons préféré la méthode interférentielle optique alliant précision et rapidité. Il importe que la température du métal étudié et de l'interféromètre reste constante pendant toute la durée des mesures.

Il semble que les auteurs qui nous ont précédé n'aient pas apporté le soin désirable à cette précaution cependant essentielle. Le lecteur pourra se rendre compte des dispositions prises à ce sujet.

L'étude des phénomènes statiques de magnétostriction constitue la troisième partie.

L'utilisation des phénomènes de magnétostriction dans l'émission de vibrations (généralement des ultra-sons) a fait l'objet de nombreuses réalisations. Les perfectionnements aux appareils émetteurs consistent principalement dans la réduction des pertes par courant de Foucault (bottes de fils et tubes fendus au lieu de barreau plein) ; le nickel est généralement employé.

Le choix d'un alliage, la valeur de la magnétisation préalable ou de l'amplitude du champ excitateur ne semblent pas avoir fait l'objet de recherches très systématiques.

L'étude des phénomènes dynamiques de magnétostriction constitue la quatrième partie de notre thèse ; son but est d'établir les conditions optima d'utilisation des alliages austénitiques de fer-nickel.

Une étude théorique est présentée, reliant l'amplitude de la vitesse des oscillations des barreaux de fer-nickel, aux résultats des mesures statiques.

Enfin, l'analyse des résultats expérimentaux montre dans quelle mesure cette théorie s'applique et les conséquences pratiques qui en résultent.

Nous devons à M. Pierre Chevenard, directeur du laboratoire de recherches des aciéries de Commentry-Fourchambault, membre de l'Institut, les alliages étudiés, avec les teneurs et les traitements thermiques désirés.

Nous le remercions de son précieux concours et de l'intérêt qu'il n'a cessé de témoigner à nos recherches.

Nos recherches ont été effectuées au laboratoire de M. le Professeur Pichot, à la Faculté des Sciences de Toulouse.

M. le Professeur Pichot n'a ménagé ni son temps, ni sa peine pour nous fournir les moyens et les directives qui nous ont permis de poursuivre cette étude.

Nous exprimons toute notre gratitude à ce maître dévoué pour l'intérêt qu'il nous a témoigné et les précieux conseils qu'il nous a prodigués.

M. le Professeur Lucas a examiné notre manuscrit avec une bienveillance et un dévouement dont nous lui sommes particulièrement reconnaissant.

Nous prions messieurs les Membres de la Commission d'examen d'agréer l'expression de nos vifs remerciements pour l'honneur qu'ils nous ont fait en acceptant de faire partie de notre jury.

PREMIÈRE PARTIE

CHAPITRE PREMIER

Description des appareils pour l'étude de la magnétostriction statique

2. — L'étude des variations de longueur d'un barreau sous l'effet d'un champ magnétique uniforme et permanent nécessite :

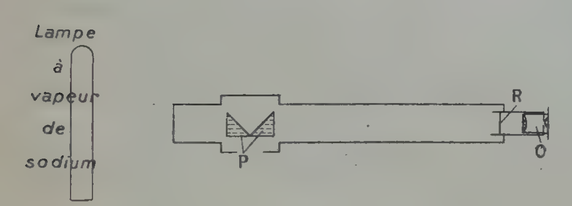
A) Un appareil de mesure très sensible aux faibles variations de longueur de ce barreau.

B) La création et le contrôle d'un champ magnétique à variation très continue.

C) Une stabilité de température supérieure au 1/100 de degré.

A) Appareil de mesure des variations ΔL de longueur. — Trois méthodes se présentaient à nous :

a) amplification mécanique et optique des deformations par un système de leviers et miroir (Nagaoka et Honda),



b) mesure des déplacements de franges dans un interféromètre relié au barreau,

c) mesure de la variation de fréquence d'un oscillateur dont la capacité d'accord est commandée par le barreau.

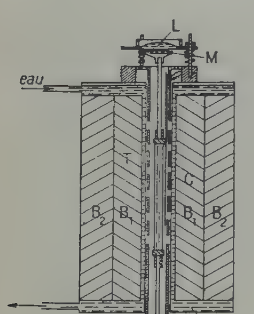


Fig. 1. — Appareil pour l'étude de la magnétostriction statique.

Les possibilités du laboratoire et l'attrait de la simplicité nous ont fait préférer le système interférométrique.

Les rayons lumineux issus d'une lampe à vapeur de sodium passent par un diaphragme, un premier prisme P à réflexion totale et tombent sur une lentille L, sous laquelle est situé le miroir M. Le diaphragme est au foyer de la lentille L. Les rayons réfléchis par le miroir M forment avec les rayons incidents, des anneaux de Newton (fig. 1).

Les rayons sortent de la lentille L, passent à travers un deuxième prisme P à réflexion totale, mais dont la face verticale est convexe, en sorte que l'image réelle des anneaux se forme dans le plan du réticule R, ils sont ensuite examinés grâce à l'oculaire positif O.

Les qualités du système optique nous permettent d'évaluer le 1/4 de frange.

Aux extrémités du barreau étudié T, sont soudés deux manchons en laiton recevant d'une part le tube, également en laiton, portant le miroir M et d'autre part, celui qui est fixé par une vis de serrage à la partie inférieure de l'interféromètre.

La lentille L est montée sur une collerette en laiton dont la distance au miroir M est réglable au moyen de trois molettes de calage disposées au sommet d'un triangle équilatéral circonscrit à la lentille L.

Les tiges filetées supportant cette collerette sont fixées dans un bloc de laiton circulaire; cette couronne, pesante, assure la stabilité de tout le système déjà décrit; au centre de cette couronne est un tube en laiton, perforé en sa partie médiane, de 20 mm. de diamètre et de 30 cm. de longueur; il relie la couronne à la vis de serrage du tube porte-barreau.

La position du miroir M est donc entièrement déterminée par rapport à la lentille L, la vis de serrage inférieure permet de mettre le miroir au contact de la lentille, et les molettes de réglage de celle-ci de l'éloigner jusqu'à apparition et centrage des anneaux.

Le montage que nous venons de décrire peut soulever deux objections :

1° Le miroir M est monté au sommet d'une verge en trois parties qui est sensible aux vibrations, les anneaux de Newton, peuvent être, de ce fait, difficillement pointés.

Nous avons essayé de guider le miroir par un spider très souple fixé ou à frottement doux, dans tous les cas l'appareil a manqué de fidélité.

Nous avons préféré sceller l'interféromètre dans un mur de refend, employer des tubes en laiton de 6 mm. de diamètre, conférant à la verge une période propre élevée, donc très différente de celles des vibrations issues du sol et opérer aux heures de moindre circulation ; ces précautions se sont révélées très suffisantes.

2° Toutes les parties de l'interféromètre sauf le barreau étant en laiton, il y a, dans le cas d'une variation de température, des erreurs dues à la différence de dilatation du barreau étudié et de la partie de tube perforé correspondante. C'est là un inconvénient réel qui limite notre étude aux résultats obtenus à température ambiante et nécessite une stabilité parfaite de la température pendant les mesures; nous exposons plus loin les dispositions prises pour obtenir cette stabilité.

B) Création et contrôle du champ magnétique permanent. — Le barreau est entouré par deux enroulements B_1 et B_2.

La bobine B_1, intérieure, est le solénoïde magnétisant (fig. 1), sa longueur totale utile est de 26 cm. et le champ magnétique longitudinal est de 100 œrsteds par ampère. Son diamètre intérieur est de 30 mm. et son diamètre extérieur 80 mm., en sorte que l'action démagnétisante des extrémités peut être considérée comme négligeable tout le long des 12 cm. médians occupés par le barreau T, c'est ce que montre l'étalonnage opéré par la méthode du galvanomètre balistique et de la bobine exploratrice.

L'alimentation en courant continu de la bobine B_1 est assurée par une commutatrice M (fig. 2) à excitation partiellement réglable débitant 8 ampères maxima sous 24 volts.

Les extrémités de la bobine B_1 sont connectées à un potentiomètre lui-même en série avec deux rhéostats de 40 à 10 ohms ; ainsi, le courant est réglable de façon continue de 0 à 7,5 ampères.

Le circuit d'alimentation est complété par un inverseur qui permet, soit l'étude de la magnétostriction pour les deux directions de champ

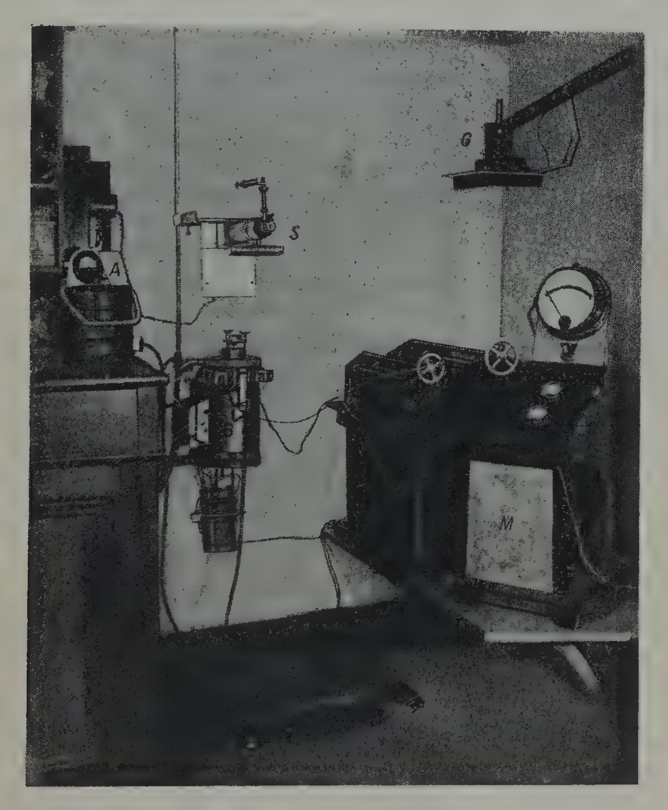


Fig. 2.

magnétisant, soit de s'affirmer sur un cycle d'induction au cas où l'étude ne s'applique pas à un barreau préalablement démagnétisé.

L'enroulement B_2 bobiné en fil plus fin, présente en son centre un champ magnétique de 150 œrsteds par ampère ; ce champ est moins uniforme que le premier vu la dimension des faces terminales mais cela est négligeable, cet enroulement étant destiné à desaimanter le barreau.

L'alimentation de l'enroulement B_2 est faite avec un courant alternatif de 50 pps variant de 4 ampères à 0 au moyen d'un alternostat.

C) Stabilisation et contrôle de la température. — L'étude et l'exposé des mesures mettront en évidence la nécessité d'une grande stabilité de température.

Une installation permettant de réaliser et de maintenir constantes des températures très différentes était hors de proportion avec nos moyens, nous nous sommes limités à l'étude de la magnétostriction à température ambiante. De ce fait, les autres études de l'induction, du comportement en régime oscillatoire ont également été effectuées à la température ambiante.

Nous nous sommes donc appliqués à opérer à température très constante pendant toute la durée d'une série de mesures.

Le laboratoire où nous travaillons avait servi à M. le Professeur Mathias à des mesures de thermodynamique ; il est conçu pour limiter au maximum les échanges de chaleur avec l'extérieur : les quatre murs ont une épaisseur de 48 à 54 cm., porte et fenêtres sont doubles.

Les irrégularités de température ambiante étant amorties, il restait à isoler le barreau des variations de température de l'enroulement magnétisant B_1 ; cet enroulement qui dégage de la chaleur par suite du passage du courant continu est isolé thermiquement du barreau par une chemise d'eau intéressant les joues et le tube central.

Une pompe assure une circulation d'eau de 5 litres par minute ; cette eau est puisée dans un réservoir de 30 litres dont le contenu était depuis au moins 8 jours dans le laboratoire. Le circuit de l'eau se referme sur le réservoir après passage dans un radiateur formé d'un tube en laiton de 8 mm. de diamètre enroulé en spirale devant un ventilateur.

Les variations de température sont contrôlées au moyen d'un couple thermoélectrique (C, fig. 1) relié à un galvanomètre très sensible.

La soudure « chaude » est située au voisinage immédiat du barreau et couvre environ le 1/3 médian ; les fils du couple forment avec les fils de connexion en cuivre du galvanomètre, les deux soudures « froide », elles sont plongées dans deux éprouvettes remplies de pétrole, elles-mêmes plongées dans un vase de 3 litres rempli d'eau depuis longtemps à la température du laboratoire.

Le spot lumineux est l'image d'un filament rectiligne d'une lampe 6 V ; il se forme après deux réflexions, sur une réglette placée au-dessous de l'oculaire d'observation des anneaux de Newton en sorte que l'opérateur qui les pointe, surveille simultanément les variations de température et les déplacements des anneaux.

La température est ainsi contrôlee à moins de 1/100 de degré.

Sur la photographie n° 2 on peut voir :

au milieu : le système optique S avec l'oculaire d'observation des anneaux et la réglette du couple,

— la bobine magnétisante B,

ces deux parties scellées dans le mur,

à droite : **en bas la commutatrice M et les rhéostats,**
en haut le galvanomètre G,
à gauche : **l'alternostat A.**

3. Précautions et conduite des expériences. — Les variations relatives de longueur des barreaux ferromagnétiques observées sous l'effet d'un champ magnétique longitudinal, sont de l'ordre du millionième (millionième de la longueur). Nous avons décrit l'ensemble de contrôle de la température, laissant apparaître notre souci d'éviter les erreurs dues aux dilatations issues des élévations de température.

Il est nécessaire que le barreau étudié et l'ensemble qui le relie tant au miroir M qu'à la lentille L soient portés à la même température afin que la compensation des dilatations se produise ; dans ce but le tube reliant la lentille au serre-tige a été perforé.

Les variations de température sont très lentes ; si nous admettons que la chaleur qui réussit à traverser la chemise d'eau atteint, grâce aux perforations, le barreau T, la variation de distance du miroir M à la lentille L due à une élévation de température est egale à la différence de dilatation du barreau et de la longueur correspondante de tube en laiton.

Si l_0 est la longueur du barreau,
a_1 le coefficient de dilatation linéaire d'un barreau Fe-Ni,
a_2 le coefficient de dilatation linéaire du laiton,
la variation relative Δl de la position du miroir est :

$$\Delta l = l_0 \Delta t (a_2 - a_1)$$

avec $I_0 = 123$ mm., $a_2 = 1{,}84.10^{-3}$, $a_1 = 1{,}70.10^{-3}$ à température ambiante,

avec $\Delta t = 1/100$ de degré $\Delta l = 0{,}17$ micron,

ce qui correspond, avec la radiation de sodium utilisée : 5 889 Å à un déplacement de 1/2 anneau.

Nous voyons donc par cet exemple où a_1 est voisin de a_2, que même avec la sensibilité dont nous disposons pour la mesure de la température nous commettons une erreur appréciable ; elle serait inadmissible dans le cas des alliages fer-nickel voisins de 36 o/o (invar).

Nous avons donc préféré opérer à température pratiquement constante pendant toute une série de mesures.

La masse de cuivre des bobines B_1 et B_2 ainsi que les 30 litres d'eau de circulation constituent un volant thermique important.

La série des mesures $\Delta l = f(B)$ pour un cycle de l'induction magnétique, le courant magnétisant variant de — 6 à + 6 ampères, dure 2 minutes.

Partons d'un barreau dont le cycle a été accommodé quelques

heures avant; sans effectuer de mesures décrivons 4 de ces cycles en 8 minutes.

Dix minutes après la fin des opérations nous décelons une élévation de température de l'ordre de 1/100 de degré, au voisinage du barreau ; nous pouvons admettre que cette température reste cependant constante dans les premières minutes d'opération. S'il en est ainsi, les déformations longitudinales pour les premiers cycles sont parfaitement accommodés au point de vue des déformations. Après les deux premiers cycles nous constations un glissement des cycles des déformations par magnétostriction, dû aux effets de l'élévation de température.

Cette vérification expérimentale s'étend *a fortiori* aux mesures dans le cas d'un barreau initialement désaimanté, puisqu'il n'est procédé qu'aux mesures de déformations pour un courant ne variant qu'une seule fois de 0 à 6 ampères.

Nous opérons de la façon suivante :

1° Le barreau, muni de ses embouts en laiton, est disposé entre les deux tubes porte-barreau et porte-miroir; par réglage du serre-tige, le miroir est appliqué à la lentille L; les trois molettes du porte-lentille nous permettent de centrer les anneaux de Newton et d'observer le 2e groupe correspondant à la radiation 5 889 Å.

Le léger échauffement dû à la manipulation fait défiler dans l'oculaire de nombreux anneaux.

2° Avant de décrire une courbe de première aimantation, nous désaimantons le barreau ; celui-ci s'échauffe par courants de Foucault et pertes par hystérésis. Quelques heures d'attente sont nécessaires pour que la chaleur issue des opérations 1 et 2 soit dissipée.

3° Deux heures au moins avant le début des mesures, le groupe de circulation de l'eau est mis en marche ; nous rappelons que cette eau est déjà à la température du laboratoire.

4° Toutes ces précautions étant prises et après avoir constaté qu'aucun anneau ne se déplace, nous procédons aux mesures.

Un premier observateur pointe les anneaux et commande le courant magnétisant.

Un deuxième lit le courant et consigne les résultats.

Outre l'avantage de la rapidité, ce procédé procure l'indépendance des observateurs et une grande objectivité des résultats.

En résumé, il est indispensable d'avoir un appareil très fidèle et une température constante, nous pensons que :

a) le choix du laboratoire,

b) la constitution de l appareil,

c) le mode opératoire,

répondent à ces nécessités et confèrent à nos résultats un crédit certain.

CHAPITRE II

Magnétomètre.

Mesure de l'induction.

L'induction du barreau est mesurée au moyen d'un magnétomètre.

La bobine magnétisante B (figure 2 *bis*), a 25 cm. de longueur, 150 mm. et 18 mm. de diamètres extérieur et intérieur.

L'intensité du champ magnétique très uniforme dans les 15 cm.

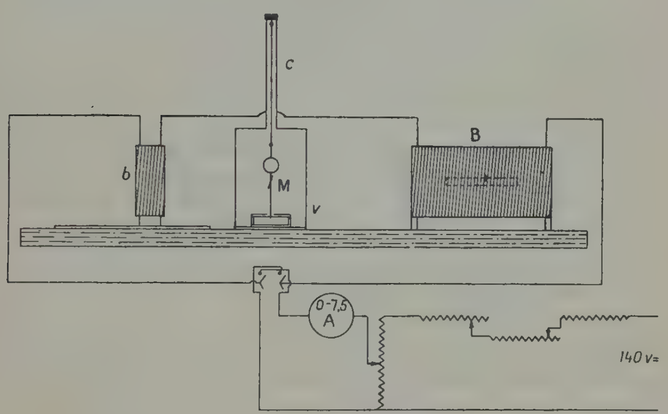


Fig. 2 *bis*. — Magnétomètre.

B : bobine magnétisante.
b : bobine compensatrice.
M : barreau du magnétomètre.
a : amortisseur à air.
v : cage de verre.
c : fil de coton.

médians est de 135 œrsteds par ampère. Les barreaux de 123 mm. de longueur sont placés dans cette région de champ uniforme.

La bobine compensatrice *b* comprend 50 spires de 35 cm² de section moyenne en série avec celles de la bobine magnétisante. Elle est montée sur glissières afin de rendre plus aisé et plus stable le réglage, il consiste, en effet, à réaliser dans la région occupée par le petit aimant du magnétomètre, un champ égal et opposé à celui créé par la bobine magnétisante seule.

Le magnétomètre comprend un barreau d'acier aimanté de 4 mm.

de longueur et de 0,5 mm. de diamètre, solidaire d'un miroir concave de 75 cm. de distance focale, et d'un amortisseur à air ; cet ensemble est supporté par un fil de cocon de 28 cm. de longueur et placé à l'intérieur d'une cage vitrée.

L'amortisseur à air *a* est fait d'un rectangle de papier de 50 mm. × 10 mm. tournant autour de son petit axe de symétrie, dans une boîte cylindrique de section légèrement supérieure. La stabilité d'un amortissement par l'air est très supérieure à celle obtenue avec de l'eau ou de l'huile.

Le magnétomètre et les bobines B et *b* sont montées sur un bâti massif ; les axes des bobines coïncident et passent par le petit aimant du magnétomètre.

Un barreau d'acier, horizontal, reposant sur un aimant permanent (alliage « Alnico ») fournit un champ directeur très constant.

L'alimentation en courant continu est réglée par 3 rhéostats en série avec un potentiomètre dont un des ponts est monté en shunt à l'entrée de la bobine magnétisante et à la sortie de la bobine compensatrice.

La variation de l'intensité du courant magnétisant est très continue, la commutation de sensibilité de l'ampèremètre s'effectue sans ouverture du circuit.

La présence de lignes de tramways, d'éclairage et de force motrice, nous ont fait observer des déplacements du zéro de l'ordre de 1 o/o de la graduation totale.

Nous avons opéré pendant la nuit.

Le courant magnétisant est mesuré par le même ampèremètre que celui de la bobine magnétisante de l'interféromètre, pour les mesures de striction.

CHAPITRE III

Description des appareils pour l'étude des phénomènes dynamiques de magnétostriction.

5. — Les barreaux de nickel et ses alliages, déjà étudiés au point de vue des déformations longitudinales et de l'induction sous l'effet d'un champ magnétique longitudinal permanent, vont être soumis à l'action d'un champ magnétique alternatif superposé à un champ continu.

Nous appellerons désormais champ excitateur le champ alternatif et *champ magnétisant*, le champ continu.

Les vibrations des barreaux seront ensuite contrôlées quant à leur amplitude relative et à leur fréquence.

Nous distinguerons donc :

I. *Ensemble générateur des ultra-sons ;*

A) Générateur de 400 watts à fréquence variable.
B) Alimentation en courant continu.
C) Emetteur d'ultra-sons.
D) Contrôle de la température.

II. *Appareils de mesures et de contrôle :*

A) Mesure de l'amplitude relative des vibrations des barreaux.
B) Mesure de la fréquence de ces vibrations.
C) Stabilisation et contrôle des appareils de mesure.

6. **Ensemble générateur des ultra-sons.** — A) Générateur de 400 watts a fréquence variable.

Il comprend :

a) Un oscillateur pilote,
b) un étage tampon,
c) un étage amplificateur,
d) l'étage final de puissance,
e) le circuit d'accord de sortie et de contrôle de la puissance.

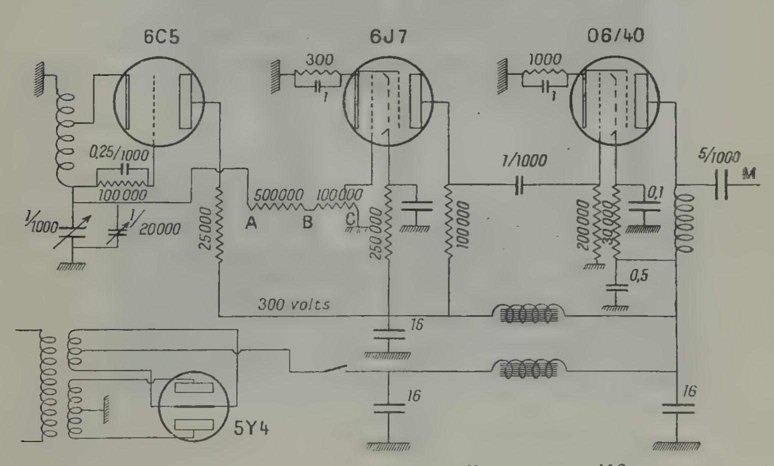


Fig. 3. — Station de 400 watts. Pilote et amplificateur.

a) *Pilote* (fig. 3). — Les réglages doivent être en nombre réduit pour permettre des mesures rapides. Nous avons adapté le montage classique « electron coupled ». Ce montage en effet comporte habituellement une pentode dont la cathode et la première grille forment la partie oscillatrice et les autres éléments la partie amplificatrice.

Une telle réalisation nécessite deux circuits accordés. Nous avons préféré séparer les fonctions pour obtenir avec un seul circuit accordé les mêmes avantages de stabilité et l'absence d'harmoniques.

Le pilote est donc constitué par une triode de 6C5 dont le circuit oscillant est seul utilisé, la plaque étant alimentée à travers une simple résistance de 25 000 ohms.

Quatre jeux de selfs nous permettent de couvrir sans trou une étendue de fréquences comprise entre 4 000 et 50 000 pps.

Le condensateur d'accord de 1/1 000 de μfd comporte en parallèle une capacité variable de 1/20 000 de μfd ; nous obtenons ainsi une démultiplication électrique du réglage, plus souple qu'un système mécanique.



Fig. 4.

b) *Etage tampon.* — La tension sinusoïdale obtenue au point A (fig. 3) du circuit oscillant, de l'ordre de 30 à 80 volts suivant la fréquence, est divisée dans le montage potentiométrique A-B-C ; la résistance A-B de 500 000 ohms assure une complète indépendance du circuit oscillant quelle que soit la position de la prise potentiométrique. Le potentiomètre B-C commande la 6J7, c'est lui qui, au

total, commande l'excitation de l'étage final; il constitue donc le réglage de la puissance délivrée par la station.

Nous voyons donc que deux réglages suffisent pour préparer une mesure :

— réglage de la fréquence au pilote,

— réglage de la puissance au potentiomètre B-C.

La photographie (4) montre :

A commande du condensateur de 1/1 000 de μfd.

B commande du condensateur de 1/20 000 de μfd.

C commande du potentiomètre B-C.

c) *Etage amplificateur.* — La pentode 6J7 précédente ne peut attaquer utilement l'étage final ; nous avons disposé, commandé par cette dernière, un étage amplificateur de 40 watts.

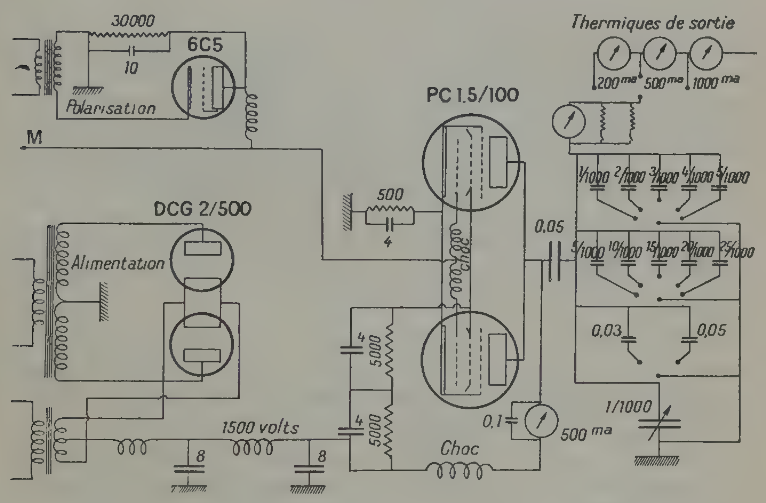


Fig. 5. — Station de 400 watts. Etage de puissance.

La pentode 06/40 est montée en amplificatrice apériodique avec une self de choc dans son circuit d'anode; elle délivre une tension sinusoïdale de 300 volts maxima suffisante pour commander à fond l'étage final, point M (fig. 3).

d) *Etage final.* — La figure 5 montre le schéma de montage de cet étage : deux pentodes PC 15/100 de 200 watts chacune, de puissance dissipée sont montées en parallèle ; la polarisation est mixte, par la résistance cathodique de 500 ohms et le bloc où figure la triode 6C5 ; l'alimentation en tension est obtenue par redressement d'une tension alternative 1 800 × 2 volts au moyen de deux valves à

vapeur de mercure DCG 2/500; après filtrage nous obtenons 1 500 volts continus appliqués aux anodes à travers une self de choc; un condensateur fixe de 0,05 μfd isolé à 12 000 volts assure le couplage au circuit accordé de sortie.

e) *Circuit de sortie.* — Il comprend :

a) L'enroulement excitateur qui sera décrit avec l'émetteur d'ultra-sons,

b) les capacités d'accord Q (fig. 4),

c) les ampèremètres thermiques de contrôle.

Les capacités d'accord comprennent : un condensateur variable dans l'huile et un jeu de condensateurs fixes ainsi qu'il est figuré (fig. 5) qui assurent une variation continue de 0,3/1 000 à 50/1 000 de μfd.

Les ampèremètres thermiques au nombre de quatre sont montés en série avec la bobine excitatrice :

Le premier à fil chaud est toujours en circuit et des shunts adaptent sa sensibilité; il est peu précis, mais sa déviation rapide permet de dégrossir les réglages et d'augmenter la rapidité des mesures; les trois autres sont des appareils à couple thermoélectrique plus précis mais de déviation plus lente. Ils sont introduits dans le circuit d'après le courant à mesurer; leur sensibilité est respectivement : 200 mA, 500 mA et 1 ampère (T fig. 8).

En effectuant les lectures dans la région la plus favorable de leur déviation l'erreur maxima commise dans la mesure du courant d'excitation est de 3 o/o environ.

f) *Alimentations.* — Le pilote, l'étage tampon, et de puissance sont alimentés de façon classique; la haute tension de 350 volts continus est appliquée en totalité à l'étage amplificateur et réduite à 250 volts pour le pilote et l'étage tampon.

Nous avons décrit l'alimentation en tension de l'étage de sortie avec ce dernier; signalons qu'un autotransformateur d'entrée nous permet d'obtenir suivant la puissance désirée, 900, 1 200 ou 1 500 volts continus.

En résumé, nous disposons d'une station débitant dans la bobine excitatrice un courant réglable de 0 à 1 ampère et de fréquence comprise entre 400 et 50 000 pps.

Trois manœuvres suffisent :

a) réglage de la fréquence du pilote,

b) mise en résonance du cicuit de sortie,

c) réglage de l'excitation pour obtenir la puissance désirée.

B) Alimentation en courant continu. — Une batterie d'accumulateurs 140 volts 50 A. H. au cadmium-nickel fournit le courant continu magnétisant.

Le pôle négatif est réuni à la masse du générateur de 400 watts et le tout mis à la terre.

Le pôle positif est relié aux bobines magnétisantes à travers quatre rhéostats, un ampèremètre et une self de choc (fig. 6).

Cette self de choc empêche la tension H. F. développée dans les bobines magnétisantes, tant par induction que par couplage direct, de se fermer à travers le circuit d'alimentation continu.

Elle comprend cinq enroulements en série, cloisonnés, à faible capacité répartie; elle est établie pour arrêter les courants de fréquence supérieure à 5 000 pps.

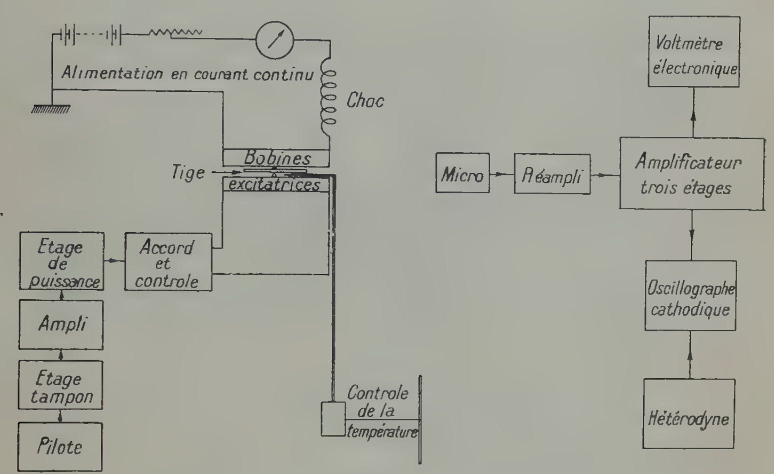


Fig. 6. — Dispositif général pour l'étude de la magnétostriction dynamique.

C) Emetteur d'ultra-sons. — Il comprend : le porte-barreau, les bobines excitatrice et magnétisante.

a) *Porte-barreau* (fig. 7-8). — Bien entretoisé et pesant, il se compose d'un plateau horizontal en aluminium sur lequel est fixée par deux équerres très solides une armature circulaire A massive; ces pièces comme toutes les autres sont en laiton. Cette armature de 20 cm. de diamètre, de 2 cm. d'épaisseur pèse 4 kg. environ et constitue la paroi pratiquement rigide où est fixé le barreau étudié.

Au centre de cette armature est le mandrin de serrage du barreau, il se compose d'un collier C conique, repoussant deux mors M de serrage; l'extrémité de ces mors est en forme d'arête circulaire de 0,5 mm. d'épaisseur. Le barreau étudié présente en son milieu une gorge circulaire où s'engage l'arête des mors. Ainsi ce barreau émerge d'une moitié entière de la face avant de l'armature et d'un

tiers environ de la face arrière; c'est la moitié avant qui va être excitée; le barreau vibre en 1/2 onde.

b) *Bobines magnétisantes et bobines d'excitation.* — Serrées fortement par des mors en bois bakélisé E, et des tiges filetées en laiton, deux bobines B et *b* (fig. 7-8) sont centrées sur le barreau.

La bobine B est parcourue par le courant excitateur et le courant magnétisant; elle est munie de six prises correspondant à des champs de : 67, 110, 150, 175, 195 et 206 œrsteds par ampère; nous pouvons ainsi choisir l'impédance d'utilisation correspondant au rendement optimum du générateur de 400 watts. La bobine B, ainsi qu'on peut

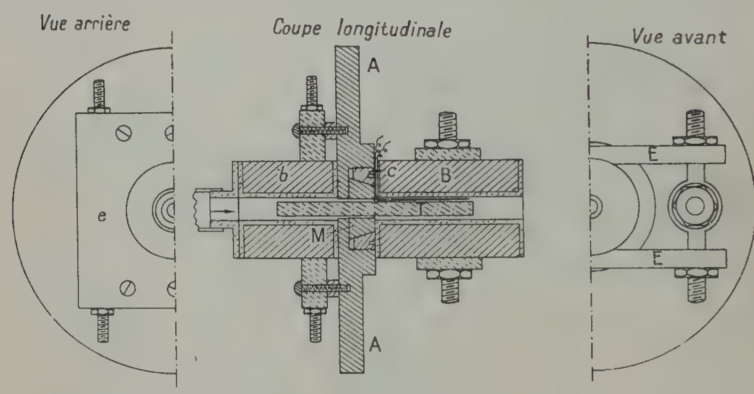


Fig. 7. — Porte-tige.

A : Armature pesante en laiton.
B : Bobine excitatrice et magnétisante.
b : Bobine magnétisante.
C : Collier de serrage des mors M.
E : Etau de serrage de la bobine B.
e : Etau de serrage de la bobine *b*.
M : Mors de serrage de la tige.
T : Tige étudiée.

le voir sur la figure couvre largement le barreau, elle mesure 10 cm. de longueur, et dépasse l'extrémité du barreau de 4 cm.

La bobine *b* est plus courte (6 cm.) et déborde de 3 cm. environ la partie arrière du barreau. Elle n'est parcourue que par le courant magnétisant et sert à uniformiser le champ magnétique permanent; elle crée un champ de 150 œrsteds par ampère et est montée en série avec l'enroulement de la bobine B créant le même champ.

Le diamètre intérieur des bobines est 13 mm. (les barreaux ont 10 mm. de diamètre) et les carcasses en buis ont été réduites au minimum.

Nous aurions désiré couvrir le barreau avec un seul solénoïde, mais cette solution était impraticable mécaniquement. Nous avons donc disposé ces deux bobines à champ additif et débordant le barreau de façon à diminuer l'action démagnétisante des faces extrêmes. A l'étalonnage nous n'avons constaté qu'une variation du champ magnétisant de 7 o/o sur toute la longueur occupée par le barreau, le minimum étant situé entre les bobines. Ces mesures étant effectuées sans le barreau il est permis de penser qu'en sa présence, le champ magnétisant est encore plus uniforme et que nous pouvons faire crédit aux valeurs adoptées dans les calculs.

D) Contrôle de la température. — L'expérience nous a démontré que les amplitudes des vibrations des barreaux décroissent lorsque la température s'élève, nous verrons sur des exemples précis d'une stabilité de température de l'ordre de 3 à 4 degrés est suffisante. Nous avons donc disposé au voisinage immédiat du barreau, un couple thermoélectrique; sa longueur de 5 cm. couvre presque toute la moitié de celle du barreau.

Dans les mesures de magnétostriction statique, la chaleur est uniquement créée par l'effet Joule dans les bobines magnétisantes. Les variations de température sont très lentes. Ici, les bobines B et *b* s'échauffent peu mais c'est le barreau qui est la véritable source de chaleur : courants de Foucault, pertes par hystérésis. La température est loin d'être uniforme dans tout le barreau et s'élève parfois rapidement.

Cependant le barreau entouré par les bobines peut être considéré comme dans une enceinte thermiquement isolée si nous attendons un temps suffisant, le barreau n'étant plus excité, la température du couple devient celle du barreau.

Dans le cas de fortes excitations ou de champs magnétisants faibles, il est nécessaire, pour gagner du temps, de refroidir l'intérieur des bobines. Une soufflerie envoie de l'air frais sous une pression de 80 cm. d'eau; cette pression est nécessaire pour vaincre la perte de charge introduite au passage des mors de serrage M et assurer ainsi une circulation suffisante.

CHAPITRE IV

II. — Appareils de mesures et de contrôle.

7. — A) **Mesure relative des amplitudes de vitesse et des oscillations** (fig. 8). — a) *Microphone et préamplificateur*. — Les ultra-sons émis par le barreau ferro-magnétique se propagent dans l'air et agissent

sur un microphone à quartz. Celui-ci est suivi d'un préamplificateur à deux étages triode (lampe gland type 955) montés en B. F. à résistances; dans le cas de signaux trop puissants un seul étage est utilisé.

Ce préamplificateur est suivi d'un filtre passe haut dont l'affaiblissement au-dessous de 4 000 pps est supérieur à 30 décibels; nous éliminons ainsi le trouble dû aux bruits extérieurs normaux.

L'ensemble est contenu dans une carcasse en acier M doux de 5 mm. d'épaisseur; elle protège le microphone et le préamplificateur du champ magnétique alternatif émis par la bobine excitatrice.

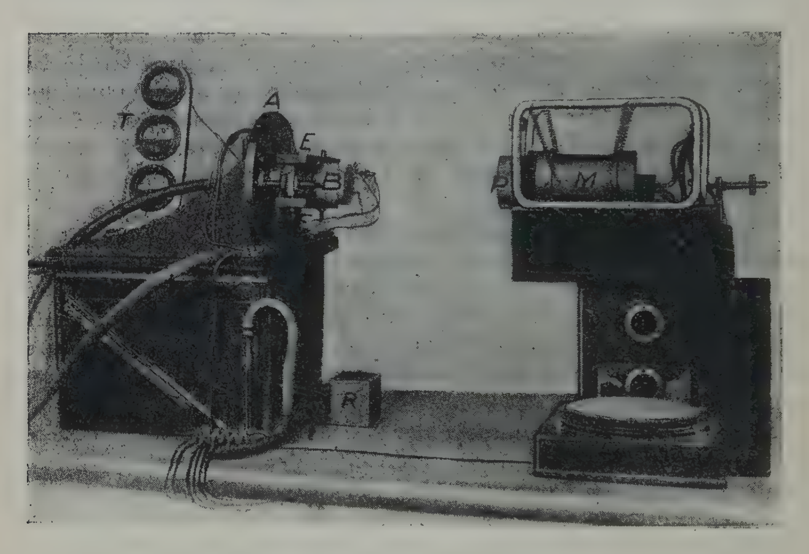


Fig. 8.

L'alimentation du préamplificateur est à l'extérieur pour des raisons d'encombrement; elle assure la tension de chauffage des filaments et 150 volts continus avec une ondulation résiduelle inférieure à 2 volts; cette ondulation déjà faible n'a, par la suite, aucun effet après le filtre passe haut.

b) *Amplificateur* A (fig. 9). — Les signaux issus du filtre sont repris par un amplificateur à trois étages :

Le premier monté avec une penthode 6J7 est muni à l'entrée d'un potentiomètre à plots affaiblissant de 5 en 5 décibels jusqu'à 50 décibels.

Le deuxième utilise une penthode 6M7 et possède un potentiomètre à variation continue, gradué en décibels et permettant un affaiblissement progressif jusqu'à 10 décibels.

Le troisième possède une penthode 6M6 montée avec une impédance d'anode de 3 000 ohms ; cette faible impédance de charge assure à cet étage une amplification très constante quels que soient les appareils *mis en dérivation*, vu l'impédance d'entrée, très élevée de ces derniers.

L'amplification totale est de 85 décibels pour les fréquences comprises entre 50 et 500 000 pps.

L'alimentation est particulièrement soignée et un autotransformateur d'entrée à fer saturé assure une bonne régulation pour des variations de 5 o/o de la tension du secteur.

c) *Voltmètre électronique* V (fig. 9). — Les tensions issues de l'amplificateur sont enfin mesurées par un voltmètre électronique classique ; détection par triode 955 et application de la tension redressée à l'élément triode d'une 6Q7 ; un milliampèremètre monté en pont entre les résistances d'anode et de cathode mesure le déséquilibre provoqué par cette tension redressée.

Nous disposons de cinq sensibilités. Un transformateur d'entrée à fer saturé assure la régulation de l'alimentation du voltmètre électronique.

B) Mesure de la fréquence des vibrations. — Cette mesure s'effectue par la méthode des courbes de Lissajous.

Aux bornes de l'amplificateur précédemment décrit, est branché un oscilloscope cathodique : O (fig. 9).

Les plaques de déviation verticale sont réunies à l'amplificatenr par un potentiomètre.

Les plaques de déviation horizontale sont attaquées par une hétérodyne étalonnée H (fig. 9).

Cette hétérodyne a été réalisée pour la mesure de petites variations de fréquence.

L'oscillation est engendrée par une triode 6C5 montée en « electron-coupled » ; une lampe tampon 6J7 à excitation réglable attaque une pentode finale 6F6 dont le circuit d'anode comprend une self de choc pour les fréquences comprises entre 4 000 et 100 000 pps émises par l'appareil.

Nous obtenons une tension sinusoïdale de 150 volts.

Pour obtenir une stabilité très grande de fréquences, nous avons augmenté celle bien connue de l'electron-coupled par la régulation de l'alimentation ; un réglage manuel ramène le secteur à sa tension de régime, enfin une lampe au néon limite à 100 volts (à moins de 2 o/o) la tension d'anode de l'étage pilote.

Nous avons étalonné cette hétérodyne par comparaison avec un générateur industriel à points fixes : 18 000, 20 000, 22 000, 24 000 pps qui encadrent la plage des fréquences nécessaires à nos mesures.

Il restait à réaliser une démultiplication précise des fréquences.

Nous avons disposé en parallèle sur le condensateur d'accord de 1/1 000 de μfd un autre condensateur variable d'appoint de 1/20 000 de μfd.

Nous avons tracé en fonction des divisions du limbe gradué du condensateur d'accord la courbe des fréquences et celle de la capacité, nous en avons déduit la courbe des fréquences en fonction de la capacité ; cette courbe est d'ailleurs très proche d'une droite vu le profil spécial des lames du condensateur ; pour un intervalle de fréquences inférieur à 500 pps nous avons sensiblement une variation de 20 périodes par μμfd.

Au pont d'impédance, nous avons relevé la valeur de la capacité du condensateur d'appoint en fonction des divisions de son cadran, enfin tenant compte du résultat déjà obtenu pour la variation de fréquence en fonction de la capacité, nous avons établi la courbe des variations de fréquence en fonction des divisions du cadran ; comme nous avons une variation moyenne de cinq périodes par division nous connaissons la variation de fréquence à deux périodes près, ce qui est pour la fréquence moyenne employée, la limite même de stabilité du pilote.

En résumé nous connaissons la variation de fréquence du barreau avec bien plus de précision que la fréquence réelle initiale lue sur le limbe du condensateur d'accord ; mais, dans l'étude entreprise, c'est la connaissance de la variation de fréquence qui importe avant tout.

C) Stabilisation et contrôle des appareils de mesures. — a) *Stabilisation des alimentations.* — Tous les appareils de contrôle que nous avons décrits ne seront fidèles que si leur température de régime est atteinte et leur alimentation d'entrée constante. Il suffit d'effectuer leur mise en fonctionnement une heure avant les mesures pour être assuré de la température de régime ; la régulation du secteur demande plus de soins.

Un réglage manuel ramène la tension du réseau à 2 o/o environ de la valeur de régime ; l'erreur est due surtout aux voltmètres et à la lecture ; un régulateur à fer saturé de 500 watts complète le réglage ; comme nous l'avons déjà dit, l'amplificateur à trois étages et le voltmètre électronique, sont en plus munis d'une régulation particulière.

b) *Contrôle des appareils de mesures.* — Toutes les précautions prises en vue d'une alimentation constante doivent augmenter la fidélité des mesures ; nous avons établi un contrôle de cette fidélité.

Une source sonore de fréquence et d'amplitude constante était nécessaire. Nous avons pris un tuyau très court, de section triangulaire rectangle, devant sa bouche est disposé un réjecteur R, parallélépipède en acier, l'ensemble est solidement fixé (photographie 8).

A partir d'une certaine pression, ce tuyau *t* (fig. 8) donne le

deuxième partiel, très aigü au début, cette pression était contrôlée par un manomètre à eau incliné, ainsi que l'on peut l'apercevoir encore sur la photographie 8. Mais, l'expérience nous a démontré que ce procédé n'était pas assez sensible; les phénomènes de capillarité, l'imprécision de la lecture ne permettaient pas de déceler de variation du niveau de l'eau pour des variations d'amplitude atteignant 5 o/o.

Nous avons heureusement bénéficié d'un phénomène très sensible.



Fig. 9.

Lorsque le réjecteur est placé devant la bouche du tuyau sonore, le 2e partiel passe par un maximum très accusé, lorsque l'on fait varier légèrement la pression de l'air; il y a certainement dans le système couplé formé d'une part par la bouche et le tuyau et d'autre part, la bouche et la paroi du réjecteur un phénomène aigu de résonance.

Une double expérience nous permet, pensons-nous, d'attribuer à ce maximum une grande constance.

a) Si après un autre étalonnage avec le tuyau, nous recommençons une série de mesures dans les mêmes conditions sur un même barreau, les résultats obtenus sont identiques; ces étalonnages sont espacés parfois de plusieurs jours.

b) Si, au cours d'une série de mesures, les appareils ayant depuis

longtemps acquis leur fonctionnement de régime, nous vérifions leur fidélité, nous trouvons la même valeur du maximum étalon.

La photographie 9 nous donne une vue générale des appareils pour la mesure des phénomènes dynamiques de magnétostriction : générateur de 400 watts, E émetteur d'ultra-sons, M microphone, A amplificateur à 3 étages, H hétérodyne, O oscilloscope cathodique, V voltmètre électronique, G galvanomètre commandé par le couple thermo-électrique.

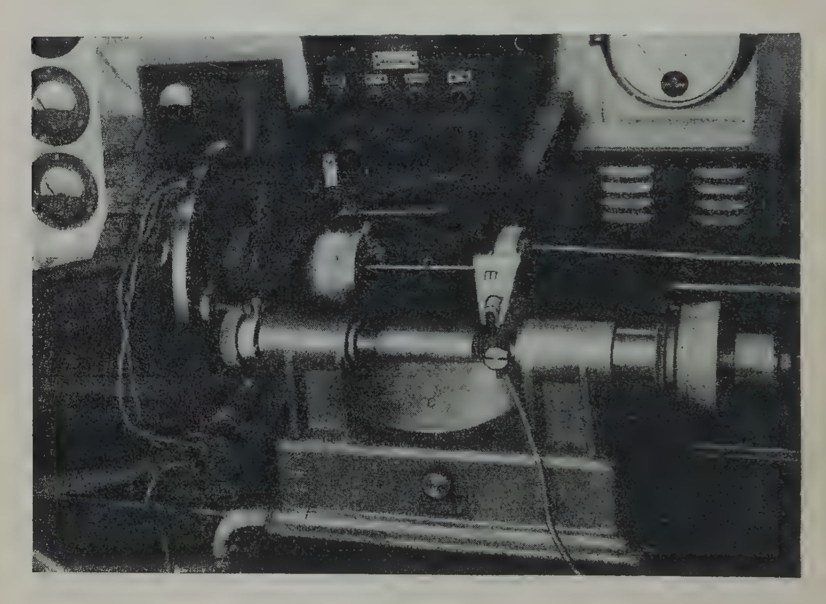


Fig. 9 *bis*.

Mesure des amplitudes des vibrations. — Il était trop difficile de mesurer l'amplitude des vibrations de l'extrémité du barreau, par une méhode optique, le plan de cette extrémité étant seul accessible et à 2 cm. à l'intérieur de la bobine excitatrice.

Un palpeur piézo-électrique a été monté sur un comparateur de haute précision (fabrication du Laboratoire Central des Industries d'Armement) permettant d'évaluer le 1/1 000 de millimètre : photographie 9 *bis* : c.

Le palpeur est constitué par un microphone *m* à quartz, et une tige d'aluminium *t* de 14 cm. de longueur, de 1,5 mm. de diamètre serrée par deux mâchoires, au passage du capot avant du microphone. Cette tige appuie au centre de la membrane du microphone et en est

rendue plus solidaire encore par une soudure à la paraffine; son extrémité libre a été arrondie puis polie sur un abrasif très fin.

Le comparateur est lié à une lourde masse de fer F. La tige du palpeur est dans l'axe du barreau.

Le microphone est relié à un oscilloscope cathodique.

DEUXIÈME PARTIE

CONDUITE DES EXPÉRIENCES ET DES MESURES

CHAPITRE PREMIER

Nous distinguerons deux parties :

A) Emission des ultra-sons.

B) Réception et mesures.

A) Emission des ultra-sons.

8. Réglage du générateur. — a) *Fréquence.* — Le réglage de la fréquence s'effectue sur le pilote et est contrôlé par l'indication maxima du voltmètre électronique ; nous maintenons alors une excitation assez faible de façon à ne pas échauffer le barreau et éviter un glissement de fréquence. La stabilité de la fréquence est assurée par la mise en fonctionnement de la partie excitatrice du générateur, au moins 1 heure avant le début des mesures.

Le circuit de sortie comprenant la bobine excitatrice est mis à la résonance, le courant d'excitation passe par un maximum indiqué par un ampèremètre à fil chaud ; sa rapidité de déviation réduit au minimum la durée du réglage et évite l'échauffement du barreau.

A la résonance, le courant excitateur est sinusoïdal, les conditions physiques sont bien définies.

b) *Intensité de l'excitation.* — La valeur de l'intensité de l'excitation est ensuite déterminée ; nous utilisons alors un des thermiques à couple plus précis que le thermique à fil chaud. Même en choisissant la sensibilité la plus favorable l'erreur de mesure est de 3 à 5 o/o.

9. Etat magnétique du barreau. — Pour une excitation donnée, l'amplitude du barreau dépend de son induction magnétique.

Les cycles magnétiques de tous les barreaux étudiés présentent une faible hystérésis.

Toutefois, pour définir l'état magnétique du barreau et, plus particulièrement, une induction moyenne, les échantillons sont préalablement démagnétisés.

L'expérience montre que les séries de mesures effectuées sur un même barreau préalablement démagnétisé sont absolument comparables.

10. Température. — A une température déterminée du barreau la fréquence du courant excitateur est imposée, c'est la fréquence propre de ce barreau.

Si la température varie de 3° à 4° par exemple, cette fréquence propre varie, il n'y a plus résonance ; l'amplitude du barreau décroît vite étant donnée la valeur très faible de l'acuité de résonance.

Il est donc nécessaire de veiller à la constance de la température.

CHAPITRE II

Réception et mesure.

11. Mesure des amplitudes relatives des vitesses de l'extrémité du barreau. — Nous avons insisté, dans la description des appareils de mesure, sur les moyens de stabilisation et de contrôle de l'amplification pour rattacher directement les lectures au volmètre électronique, aux tensions délivrées par le microphone à quartz.

Il nous reste à établir qu'il existe un rapport constant entre l'amplitude de la vitesse de l'extrémité du barreau et les indications du voltmètre électronique.

Le microphone à quartz traduit en amplitudes de différence de potentiel, les amplitudes de pression reçues. Ces dernières sont dans un rapport constant avec l'amplitude de la vitesse de l'extrémité du barreau.

La masse spécifique de l'air, la vitesse de propagation du son, sont constantes dans les conditions d'expériences effectuées à des températures comprises entre 15° et 20°. La distance du microphone à l'extrémité du barreau est constante.

Le barreau oscille librement dans l'air, un calcul rapide montre que la puissance acoustique de l'onde aérienne est le 4/100 000 de la puissance acoustique de l'onde progressive dans le barreau. L'amplitude de la vitesse d'un point du barreau n'est nullement perturbée par le dispositif de mesure.

Le barreau est excité à la résonance, ses vibrations sont sinusoïdales ; les variations de pression, donc de différence de potentiel

aux bornes du microphone sont rigoureusement sinusoïdales. Le voltmètre électronique indiquant la valeur efficace d'une différence de potentiel sinusoïdale, et son étalonnage n'étant valable que dans ce cas, nous lisons donc la valeur relative de la vitesse de l'extrémité du barreau.

11 *bis*. Mesure absolue des amplitudes des oscillations. — Elles sont lues sur le tambour du comparateur supportant le palpeur piézo-électrique. Celui-ci n'est présenté que pour les mesures d'amplitudes ; sa tige a une longueur (14 cm.) et un diamètre (1,5 mm.) tels, que les conditions acoustiques où est placé alors le barreau peuvent être considérées comme identiques à celles réalisées pour la mesure relative des vitesses; d'ailleurs l'énergie rayonnée par le barreau est très faible, ainsi qu'il a été dit plus haut, l'amplitude des vibrations n'est nullement modifiée par le palpeur.

L'onde aérienne est reçue par le microphone portant la tige et inscrite à l'oscilloscope cathodique.

En manœuvrant la vis du comparateur, la tige du palpeur est lentement avancée ; dès qu'elle est légèrement percutée par le barreau en vibration, la sinusoïde provenant de l'onde aérienne s'altère.

Ce procédé emprunte très peu d'énergie au barreau et les écarts constatés entre les différentes mesures d'une même amplitude sont de l'ordre de 1/2 millième de millimètre.

La mesure de l'amplitude s'effectue par la lecture des positions du tambour du comparateur pour un début de percussion de la tige, le barreau étant excité tout d'abord dans les conditions données, ensuite recevant une très faible excitation.

12. Comparaison de ces mesures pour des barreaux différents. — Les barreaux étant de mêmes dimensions géométriques la gorge centrale étant la même pour tous et au milieu, ceux-ci sont dans les mêmes conditions mécaniques de fonctionnement ; leur distance et leur orientation par rapport au microphone sont identiques.

Les fréquences de résonance de ces différents barreaux sont comprises entre 17 000 et 22 000 pps ; le système de mesure doit donc être indépendant de la fréquence, au moins dans la plage envisagée. Pour un même barreau, la fréquence variant légèrement avec l'induction cette condition n'est pas superflue.

Les amplificateurs et le voltmètre électronique réalisant amplement cette condition, il faut donc en plus pour ces fréquences :

a) un microphone à réponse constante,

b) l'absence d'ondes réfléchies,

c) l'apériodicité de transmission dans l'espace barreau-microphone.

a) *Constance de la réponse du microphone.* — Les microphones à quartz ont, en général, une courbe de réponse plus relevée et plus régulière pour des fréquences supérieures à 10000 pps. Le modèle qui nous a été livré avec sa courbe de réponse, présente entre 15000 et 25 000 pps une différence de sensibilité de $\pm$ 0,5 décibel ; les erreurs introduites par le microphone sont donc inférieures à 2 o/o pour la mesure des amplitudes relatives.

Ces erreurs sont encore moindres dans les résultats obtenus sur un même barreau vu le faible glissement de fréquence en fonction de l'induction moyenne, comme nous le verrons dans l'analyse des résultats dynamiques (Quatrième partie).

b) *Absence d'ondes réfléchies.* — La photographie 8 montre combien l'émetteur et le microphone ont été éloignés de la table d'expérience.

L'amortissement des vibrations ultra-sonores est important dans l'air ; nous avons constaté expérimentalement qu'un plan réfléchissant présenté sous divers angles à plus de 20 cm. du faisceau direct barreau-microphone, n'apporte aucune modification à l'amplitude mesurée.

La table est à 28 cm. du faisceau direct et dans toutes les autres directions perpendiculaires aucun obstacle réfléchissant ne se trouve à moins de 50 cm.

Enfin la réflexion par les montants verticaux avants du berceau du microphone est supprimée par le cylindre de plomb P visible au devant de la carcasse contenant microphone et préamplificateur (fig. 8).

c) *Apériodicité de transmission.* — Le microphone et son blindage sont suspendus dans un berceau glissant sur des rainures et dont le déplacement est commandé par une vis au pas de 1 mm.

Dans un premier projet, ce réglage était destiné à situer le microphone à un maximum d'amplitude du système d'onde stationnaires barreau-microphone.

Nous avons dit combien, dans certains cas, la préparation d'une mesure était longue. Le réglage de la position du microphone demande un certain temps, le barreau subit un nouvel échauffement d'où une période d'attente pour son refroidissement, il n'était guère possible d'effectuer plus de deux mesures par heure.

Le cylindre de plomb destiné à éviter la réflexion des ondes sur les montants du berceau nous a permis de réaliser expérimentalement l'apériodicité de transmission. Nous ne sommes arrivés à ce résulta que par retouches successives ; avec un diamètre de 80 mm et une longueur de 70 mm. nous observons encore des maxima et des minima en déplaçant le berceau de 32 mm., c'est-à-dire plus de deux longueurs d'onde, mais ils ne diffèrent que de 2 o/o de la valeur moyenne.

13. Mesure de la fréquence des oscillations. — Nous obtenons à l'oscilloscope cathodique la première courbe de Lissajous.

L'hétérodyne H entièrement blindée est à 2 m. de la bobine excitatrice ; nous avons vérifié l'absence de synchronisation de cette hétérodyne par l'émetteur.

La seule précaution à prendre pour obtenir la stabilité de l'hétérodyne et la justesse de ses indications est de la mettre sous tension 1 heure avant l'emploi.

Dans les mesures de la variation de fréquence en fonction de l'induction du barreau, le condensateur d'accord est calé sur la fréquence propre du barreau démagnétisé, le condensateur d'appoint sert à mesurer le glissement de fréquence en fonction de l'induction moyenne.

Dans les mesures d'acuité de résonance, le condensateur d'accord est calé sur la fréquence propre du barreau pour la valeur de l'induction adoptée ; le condensateur d'appoint sert à mesurer la variation de fréquence provoquant la variation d'amplitude désirée.

Ces mesures de fréquences sont longues ; elles nécessitent une stabilité de température plus grande que pour la mesure des amplitudes.

13 *bis*. En résumé, les mesures des phénomènes dynamiques de magnétostriction demandent les opérations suivantes :

1° Mise sous tension de la partie excitatrice du générateur de 400 watts, des amplificateurs, de l'hétérodyne 1 heure au moins avant le début des mesures.

2° Montage du barreau et vérification de son centrage dans la bobine excitatrice. Un dispositif de « sonnette électrique » nous sert à constater que le barreau n'est pas en contact avec le couple thermoélectrique.

3° Démagnétisation du barreau.

4° Réglage du générateur : *a*) de la fréquence du pilote sur la fréquence propre du barreau démagnétisé,

b) mise en résonance du circuit excitateur,

c) réglage du courant excitateur.

5° Vérification par le tuyau étalon de la fidélité de la mesure des amplitudes.

6° Calage du condensateur d'accord d'hétérodyne.

7° Passage aux mesures d'amplitudes et de fréquences.

Retour à la température de régime chaque fois qu'il est nécessaire soit entre les opérations préliminaires, soit entre chaque mesure.

TROISIÈME PARTIE

MAGNÉTOSTRICTION DES BARREAUX DE FER-NICKEL

14. Nous avons étudié la magnétostriction de 12 barreaux cylindriques de 10 mm. de diamètre et de 123 mm. de longueur groupés en deux séries.

La première série comprend 8 échantillons dont les teneurs en nickel s'échelonnent entre 100 o/o et 29,8 o/o, la teneur limite des alliages fer-nickel austénitiques étant 27 o/o.

La seconde série comprend 4 barreaux d'invar (teneur en nickel 35,56 o/o de traitement thermiques différents) :

I, naturel de laminage à chaud,

II, recuit 30 minutes à 850°, refroidissement à l'eau,

III, recuit 30 minutes à 850°, refroidissement 150° par heure,

IV, recuit 30 minutes à 1 000°, refroidissement 150° par heure.

Avec ces deux séries, nous étudierons les phénomènes de magnétostriction statique en fonction de la teneur en nickel et de l'état physique de ces barreaux.

CHAPITRE PREMIER

Etude en fonction de la teneur en nickel.

15. Magnétostriction statique en fonction du champ magnétisant H_c. — La courbe $\frac{\Delta l}{l} = \psi(H_c)$ des déformations longitudinales relatives en fonction du champ magnétisant H_c est classique.

La courbe de l'échantillon à 36,16 o/o de nickel (fig. 10) comporte à l'origine une partie coudée suivie d'un tronçon infléchi plus ou moins long auquel succède un palier de saturation.

La déformation est indépendante du sens du champ longitudinal ; nous ne considérons donc désormais que les valeurs arithmétiques de ce champ.

Les courbes des autres barreaux présentent la même allure.

Les alliages de teneur supérieure à 81 o/o se contractent, ceux de teneur inférieure se dilatent ; l'alliage à 81 o/o de nickel environ ne subit pas de déformation.

Pour un champ longitudinal de 650 œrsteds, la variation relative de longueur des barreaux, en fonction de la teneur en nickel, a pour valeur :

Ni o/o	29,8	36,16	42,06	47,12	59,24	75,20	84,05	100
$\frac{\Delta L}{L} 10^6$	4,9	13,5	19,63	22,10	15,95	4,20	— 5,51	— 31,90

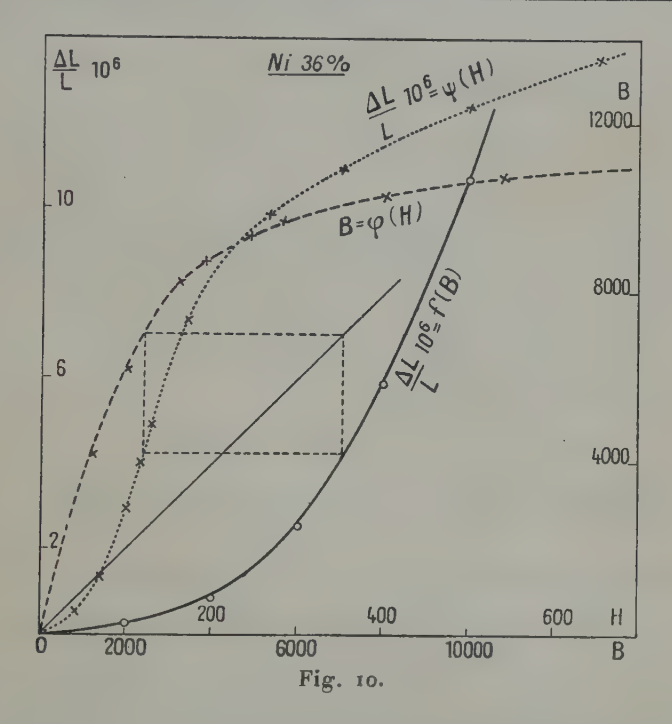


Fig. 10.

Le maximum de dilatation a lieu pour une teneur en nickel voisine de 50 o/o, le nickel pur présente cependant la plus grande variation relative de longueur par sa contraction.

16. Magnétostriction statique en fonction de l'induction. — Nous pensons que la striction des métaux ferro-magnétiques est liée plus directement à l'induction qu'au champ magnétisant ; striction et induction sont issues de phénomènes internes.

La valeur de l'induction $B = \varphi(H_c)$ a été mesurée au moyen du

magnétomètre sommairement décrit du chapitre II « Description des appareils » (§ 4).

Des courbes $\frac{\Delta l}{l}\, 10^6 = \psi(H_c)$ et $B = \varphi(H_c)$ nous déduisons la courbe :

$$\frac{\Delta l}{l}\, 10^6 = f(B)$$

des déformations relatives en fonction de l'induction ; elle sera appelée désormais courbe de « striction-induction ».

Comme précédemment, considérons l'alliage à 36 o/o, la courbe de striction-induction (fig. 10) présente à l'origine une partie coudée, tangente à l'axe des inductions suivie d'une partie quasi rectiligne pour $B > 7\,000$ gauss.

Tous les échantillons, sauf le nickel, présentent les caractères suivants :

déformations inférieures à : $0{,}5 = \frac{\Delta l}{l}\, 10^6$ pour $B < 3\,000$ gauss
amorce de la partie rectiligne : pour $B > 6\,000$ gauss.

Les inductions que nous avons obtenues ne dépassent pas 15 000 gauss, seuls les échantillons 75,20 o/o et 100 o/o de nickel présentent l'amorce d'un palier de saturation, à la suite de cette partie rectiligne.

Le nickel se distingue de ses alliages par une courbe de striction-induction (fig. 11) plus relevée.

La contraction est par exemple de :

$$\frac{\Delta l}{l}\, 10^6 = 0{,}5 \text{ pour } B = 1\,200 \text{ gauss}$$

et la partie rectiligne de la courbe striction-induction s'amorce

$$\text{pour } B > 3\,000 \text{ gauss.}$$

Seul, l'alliage à 47 o/o présente des caractères comparables.

17. Représentation empirique de la courbe striction-induction. — La relation suivante $\frac{\Delta l}{l}\, 10^6 = \left(\frac{B}{B_0}\right)^{\lambda}$ est généralement proposée pour représenter empiriquement la variation relative de longueur du barreau soumis à une induction constante de B gauss.

On donne pour le nickel :

$$\frac{\Delta l}{l}\, 10^6 = -\left(\frac{B}{1\,670}\right)^{2,87}.$$

Il résulte de la relation générale, que la courbe de striction-induction part tangente à l'axe des inductions.

Cela est d'autant mieux vérifié que la courbe induction-champ peut être considérée comme tangente à l'axe des inductions. Le nickel et les alliages fer-nickel ayant, pour des champs faibles, une perméabi-

lité effective très élevée, nous constatons (fig. 10 et 11) que les courbes de striction-induction déduites de nos mesures sont tangentes à l'axe des inductions.

La formule proposée ne saurait représenter en totalité les courbes expérimentales ; nous figurons par des points entourés d'un cercle (fig. 10 et 11) les points calculés à partir de la relation générale et

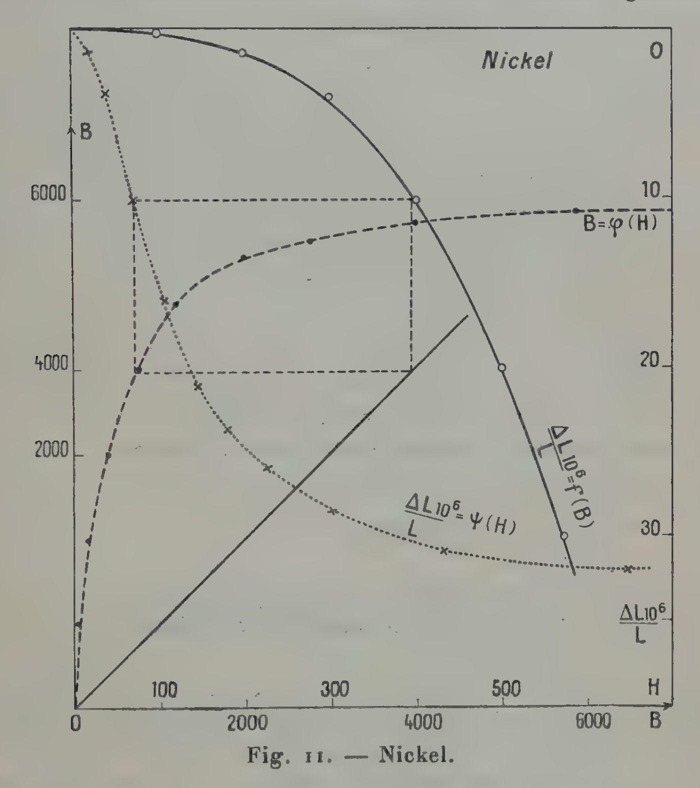


Fig. 11. — Nickel.

des valeurs trouvées à la suite des mesures pour B et λ. Les parties les plus utiles de ces courbes (parties quasi-rectilignes, voir étude des phénomènes dynamiques) sont assez bien représentées par la relation proposée.

Dans la mesure où l'expression mathématique de la courbe de striction-induction est acceptable,

B_0 est la valeur de l'induction créant une variation de longueur relative de 1/1 000 000,

λ est la pente de la courbe logarithmique.

$$\text{Log} \frac{\Delta l}{l} 10^6 = \lambda(\log B - \log B_0).$$

Pour des valeurs de l'induction supérieures à 3 000 ou 4 000 gauss suivant les alliages, ces courbes logarithmiques sont des droites dont le coefficient angulaire nous fournit la valeur de λ et dont l'abscisse à l'origine donne B_0.

Voici pour les parties utiles des courbes de striction-induction, les valeurs de :

$$B_0,\ \lambda \text{ et } \mu_0 = \frac{B_0}{H_0}$$

Ni o/o . .	100	84	75	59	47	42	36	30
λ . . .	2,93	1,98	2,3	2,4	2,5	2,6	2,8	2,7
B_0 . . .	1 800	3 300	4 800	3 700	3 000	4 000	4 300	1 250
H_0 . . .	10	55	80	62	55	75	80	65
μ_0 . . .	180	60	60	59	54	53	53	20

λ varie régulièrement en fonction de la teneur en nickel.

CHAPITRE II

II. — **Barreaux d'invar ayant subi des traitements physiques différents.**

18. Nous avons effectué les mêmes mesures de striction et d'induction sur des barreaux d'invar ayant subi les traitements thermiques exposés au début de cette troisième partie.

Les courbes de variation relative de longueur en fonction du champ magnétisant et de l'induction présentent les mêmes caractères que celles des alliages précédents.

Les valeurs de λ et de B_0 sont les suivantes :

N° d'invar . .	I	II	III	IV
λ	2,80	2,80	2,80	2,80
B_0	4 300	4 370	4 470	4 450

Valeurs comparables à celles du barreau à 36 o/o dont la teneur est la plus voisine de celle de ces barreaux.

La figure 11 *bis*, montre les courbes logarithmiques de ces barreaux et de celui à 36 o/o de nickel ; toutes ces droites sont sensiblement parallèles.

Les coefficients λ et B_0 apparaissent indépendants du traitement thermique.

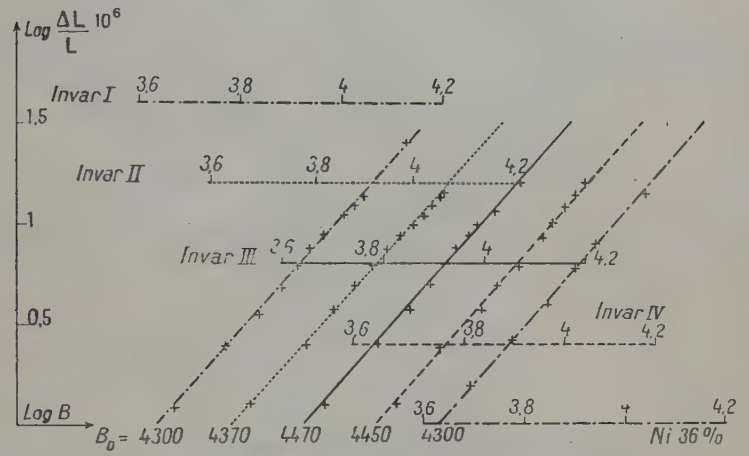


Fig. 11 *bis*. — Courbes logarithmiques striction-induction.

19. Influence de l'hystérésis sur la striction. — Nous avons lié le phénomène de magnétostriction à l'induction ; l'hystérésis magnétique doit donc faire apparaître une hystérésis de striction.

Le nickel 100 o/o et l'alliage à 47 o/o présentent chacun à deux points de vue différents les phénomènes d'hystérésis les plus accusés (fig. 12).

Le nickel nous montre l'influence du magnétisme rémanent, l'alliage à 47 o/o la différence entre les valeurs de la striction à champ croissant et décroissant.

Les différences de longueur mesurées sont très faibles, de l'ordre du dixième de micron. Malgré les précautions prises pour effectuer les mesures à température constante (voir : précautions d'expériences au chapitre « Description des appareils de mesures statiques »), nous opérons très rapidement pour diminuer l'échauffement par effet Joule de la bobine magnétisante.

Nous éliminons ainsi d'une manière certaine la dilatation provoquée par la transmission de la chaleur à travers la chemise d'eau.

a) *Contraction résiduelle du barreau de nickel.* — Partant d'un

barreau désaimanté, nous établissons le courant magnétisant et le supprimons aussitôt.

Le cycle n'est certes pas accommodé, mais le magnétisme rémanent est peu différent de celui qui résulterait d'un cycle mieux affirmé et nous évitons l'échauffement interne du barreau.

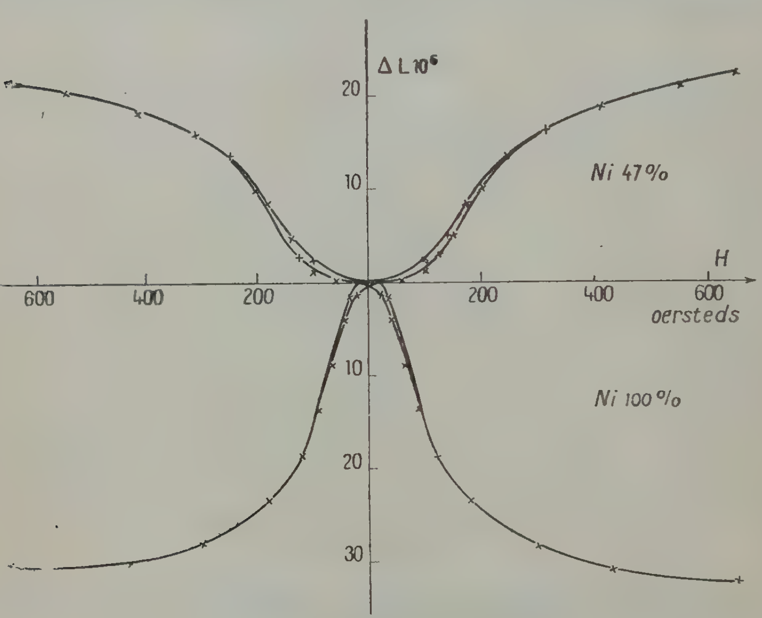


Fig. 12. — Hystéresis de striction.

Au champ maximum de 650 œrsteds :

$$\frac{\Delta L}{L} = 31{,}90 \ 10^{-6}$$

revenu à champ nul : $\frac{\Delta L}{L} = 0{,}80 \ 10^{-6}$

soit une contraction résiduelle de 2,5 o/o de la contraction maxima.

Elle est due au magnétisme rémanent et à la caractéristique de striction-induction plus relevée à l'origine pour le nickel que pour ses alliages.

b) *Différence des valeurs de la striction à champ croissant et décroissant.* — Le cycle d'induction, magnétique du barreau à 47 o/o de nickel ayant été accommodé, nous mesurons les différences de striction pour une même valeur du champ magnétisant au cours d'un demi-cycle.

Une butée sur l'un des rhéostats de réglage nous fait retrouver le courant magnétisant pour lequel la mesure de striction est effectuée. Cinq secondes suffisent à établir le courant, lire la striction, manœuvrer les rhéostats pour réaliser le champ maximum, revenir à la butée, lire la nouvelle valeur de la striction et supprimer le courant.

Les différences de striction sont ainsi, en fonction du champ magnétisant :

H_c magnétisant . .	60	100	125	150	200
$\frac{d\Delta L}{L} 10^6$	1	1,3	1,1	0,8	0,3

Pour le champ maximum de 650 œrsteds :

$$\frac{\Delta L}{L} = 22{,}10\ 10^{-6}$$

pour le champ de 100 œrsteds :

$$\frac{\Delta L}{L} = 1{,}3\quad 10^{-6}.$$

Le rapport de la différence maxima des dilatations à la dilatation à champ maximum est inférieure à 6 o/o.

Tous les autres alliages présentent une hystérésis de magnétostriction inférieure à celle des deux exemples précédents.

Dans l'étude dynamique, nous admettons donc que la striction et l'induction sont des fonctions uniformes du champ magnétisant ; la courbe de striction-induction est unique. Cette approximation, très admissible, comme nous l'avons montré, simplifie les calculs sans rien enlever à l'interprétation physique des phénomènes.

20. Conclusion. — La valeur de la déformation relative $\frac{\Delta L}{L}$ est fonction de la valeur absolue de l'induction ; cette fonction est pratiquement uniforme.

Les points expérimentaux des courbes de striction et d'induction, remarquablement bien disposés, donnent quelque crédit à nos moyens et méthodes de mesures.

La courbe de striction-induction $\frac{\Delta L}{L} 10^6 = f(B)$ qui en est déduite par points confirme cette opinion : les points obtenus pour la partie rectiligne, par exemple issus principalement des portions coudées des autres courbes, sont très sensiblement alignés.

L'équation de la caractéristique $\frac{\Delta L}{L} 10^6 = \left(\frac{B}{B_0}\right)^\lambda$ permet de constater que λ et dans une certaine mesure B_0 varient régulièrement avec la teneur en nickel, mais sont indépendants de l'état physique.

Les mesures de striction ne sont donc caractéristiques que de la teneur en nickel.

QUATRIÈME PARTIE

MAGNÉTOSTRICTION DYNAMIQUE DES ALLIAGES FER-NICKEL AUSTÉNITIQUES

CHAPITRE PREMIER

Etude théorique.

Les résultats de l'étude des phénomènes statiques de magnétostriction nous permettent d'envisager une étude théorique des phénomènes dynamiques.

21. Oscillations de magnétostriction. — La théorie du vibrateur à magnétostriction est classique.

Schématiquement, un barreau de nickel de longueur l est placé dans un champ magnétique, le barreau fixé en P, est solidaire en Q d'une masse m.

Le champ restant constant, si le barreau s'allonge de dl, l'induction varie de dB.

Posons : $$dB = M' \frac{dl}{l} \qquad (1)$$

définissant ainsi un premier coefficient.

Si on fait varier l'induction de dB au moyen d'une variation de champ, une force dF agit sur le barreau.

Nous posons : $$dF = MsdB. \qquad (2)$$

M est le coefficient d'effet Joule,

s est l'aire de la section normale du barreau.

La masse m est soumise, en dehors de la force élastique due à la déformation du barreau et des forces de frottement ;

à la force : $$F = Ms(B - B_0),$$

B_0 étant l'induction du barreau sous l'effet d'un champ magnétisant constant.

L'équation mécanique où x est l'élongation de l'extrémité du barreau en Q est :

$$m\frac{d^2x}{dt^2}+f\frac{dx}{dt}+kx=\mathrm{M}s(\mathrm{B}-\mathrm{B}_0).$$

Si n_1 est le nombre de tours par centimètre de la bobine qui sert à magnétiser le barreau et i le courant variable qui la traverse, la variation correspondante de l'induction est :

$$\mathrm{B}-\mathrm{B}_0=4\pi\mu n_1 i$$

$\mu=\frac{d\mathrm{B}}{d\mathrm{H}}$ étant la perméabilité effective, d'où :

$$m\frac{d^2x}{dt^2}+f\frac{dx}{dt}+kx=\mathrm{M}s4\pi\mu n_1 i. \qquad (3)$$

D'après (1), la variation de flux à travers les n spires de la bobine de section S,

d'expression :

$$d\Phi=n\mathrm{SM}'\frac{dl}{l}=n\mathrm{SM}'\frac{dx}{l}$$

produit la force électromotrice :

$$-\frac{d\Phi}{dt}=-n\mathrm{S}\frac{\mathrm{M}'}{l}\frac{dx}{dt}$$

d'où l'équation du circuit électrique auquel est appliquée la force électromotrice V :

$$\mathrm{V}-\mathrm{L}\frac{di}{dt}-\frac{1}{\mathrm{C}}\int idt-n\mathrm{S}\frac{\mathrm{M}'}{l}\frac{dx}{dt}=ri$$

ou :

$$\mathrm{V}=\mathrm{L}\frac{d^2q}{dt^2}+r\frac{dq}{dt}+\frac{q}{\mathrm{C}}+\frac{n\mathrm{SM}'}{l}\frac{dx}{dt}. \qquad (4)$$

Si l'énergie magnétomécanique correspondant à la magnétostriction est bien définie, les deux coefficients des termes de couplage du système électromécanique (3) et (4) doivent être égaux en valeur absolue ; c'est-à-dire que l'on doit avoir :

$$4\pi\mu\mathrm{M}sn_1=\frac{n}{l}\mathrm{SM}' \quad \text{d'où :} \quad \mathrm{SM}'=4\pi\mu s\mathrm{M}. \qquad (5)$$

M, coefficient d'effet Joule caractérise le métal employé,
M′ dépend de la perméabilité, c'est-à-dire de l'induction, donc du champ magnétisant imposé.

Relions le coefficient d'effet Joule M au module d'Young E. Par définition :

$$d\mathrm{F}=\mathrm{E}s\frac{dl}{l},$$

dl étant la variation de longueur du barreau résultant d'une variation d'induction par suite d'une variation de champ.

Pour un champ donné, donc, pour une induction donnée (et pour la perméabilité μ qui en résulte), la variation de longueur relative du barreau est reliée à l'induction B par :

$$\frac{\Delta l}{l} 10^6 = f(\mathrm{B}),$$

courbe de striction-induction de l'étude statique.

Faisons varier B de dB par le moyen d'une variation de champ ; la variation relative $\frac{dl}{l}$ de la longueur du barreau est :

$$\frac{dl}{l} = \frac{d(\Delta l)}{l} = \frac{df}{d\mathrm{B}} d\mathrm{B}\, 10^{-6}$$

d'où : $\mathrm{E}s \frac{df}{d\mathrm{B}} d\mathrm{B}\, 10^{-6} = \mathrm{M}s d\mathrm{B}$ donc : $\mathrm{M} = \mathrm{E}\, 10^{-6} \frac{df}{d\mathrm{B}}$ (6)

reliant le coefficient de Joule à celui d'Young.

En définitive, nous avons un système couplé électromécanique. Dans ce système :

$$\left. \begin{aligned} m \frac{d^2x}{dt^2} + f \frac{dx}{dt} + kx - 4\pi\mu \mathrm{S} n_1 \mathrm{E} \frac{df}{d\mathrm{B}} 10^{-6} \frac{dq}{dt} &= 0 \\ \mathrm{L} \frac{d^2q}{dt^2} + f \frac{dq}{dt} + \frac{q}{\mathrm{C}} + 4\pi\mu \mathrm{S} n_1 \mathrm{E} \frac{df}{d\mathrm{B}} 10^{-6} \frac{dx}{dt} &= \mathrm{V} \end{aligned} \right\} \quad (6')$$

les coefficients ne sont pas constants et l'intégration classique est inapplicable.

La perméabilité notamment est une fonction de l'induction. Pour un barreau de nickel, et pour des inductions comprises entre 2 000 et 4 000 gauss, l'expression approchée de la perméabilité serait :

$$\mu = \frac{d\mathrm{B}}{d\mathrm{H}} = \frac{1}{\mathrm{B}^3} 26 . 10^{11}$$

soit : 300 pour 2 000 gauss et 40 pour 4 000 gauss.

D'ailleurs dans nos expériences, le couplage est très lâche ; ce n'est pas la force électromotrice qui est imposée mais l'intensité du courant d'entretien ; de sorte que **le système se réduit à la première équation (6′).**

Nous avons rappelé la théorie du vibrateur à magnétostriction pour montrer qu'elle ne correspond pas à nos conditions expérimentales.

22. Oscillations d'un barreau, vitesse de son extrémité. — Sans nous faire illusion sur la valeur de la théorie qui va servir de guide à nos expériences :

— posons que l'extrémité du barreau vibre comme un point

matériel de masse m, soumis à une force élastique, à une force de frottement liquide et à une force d'entretien sinusoïdale,

— précisons que le couplage entre le système entreteneur et le barreau entretenu est très lâche et que la force d'entretien est issue d'un courant sinusoïdal imposé.

Le courant alternatif $i = I \sin \omega t$ circulant dans la bobine excitatrice produit, dans le barreau, une induction alternative dB.

Le barreau vibrant librement dans l'air, son acuité de résonance est très faible ainsi que le confirmeront les mesures ; il vibre donc sinusoïdalement. Nous considérons donc seulement le terme sinusoïdal de l'induction alternative de pulsation ω, comme origine de la force d'entretien des oscillations de ce barreau.

L'induction $$\Delta B = \Delta B_a \sin \omega t$$

fait donc apparaître d'après la théorie générale (2 et 6) la force alternative de pulsation ω :

$$\Delta F = E 10^{-6} \frac{df}{dB} s \Delta B_a \sin \omega t \tag{7}$$

d'amplitude :

$$F_0 = E 10^{-6} \frac{df}{dB} s \Delta B_a$$

mettant le barreau en oscillations forcées.

L'équation différentielle du mouvement est alors :

$$m \frac{d^2x}{dt^2} + f \frac{dx}{dt} + kx = F_0 \sin \omega t$$

qui peut se mettre sous la forme :

$$\frac{d^2x}{dt^2} + 2\alpha\omega_0 \frac{dx}{dt} + \omega_0^2 x = \frac{F_0}{m} \sin \omega t.$$

Si u est la vitesse :

$$\frac{d^2u}{dt^2} + 2\alpha\omega_0 \frac{du}{dt} + \omega_0^2 u = \frac{F_0}{m} \omega \cos \omega t \tag{8}$$

où ω_0 est la pulsation propre de l'oscillateur entièrement libre,

ω est la pulsation de la force excitatrice,

α est un paramètre que la théorie identifie à l'acuité de résonance de l'oscillateur.

Lorsque l'acuité de résonance décroît, le coefficient f de frottement liquide décroissant, la courbe des amplitudes des vitesses en fonction de la pulsation devient de plus en plus pointue.

En régime permanent, l'expression de la vitesse est d'après (8) :

$$\frac{F_0}{m} \frac{\omega}{\sqrt{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + 4\alpha^2\omega^2\omega_0^2}} \cos(\omega t + \varphi)$$

avec :

$$\operatorname{tg} \varphi = \frac{2\alpha\omega\omega_0}{\omega_0^2 - \omega^2}$$

l'amplitude de la vitesse, pour une force excitatrice de pulsation ω, est :

$$U = \frac{F_0}{m} \frac{\omega}{\sqrt{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + 4\alpha^2\omega^2\omega_0^2}} \tag{9}$$

elle est, à la résonance, pour une force excitatrice de pulsation ω_0 :

$$U_0 = \frac{F_0}{m} \frac{1}{2\alpha\omega_0} \tag{10}$$

remplaçant F_0 par sa valeur (7) :

$$U_0 = \frac{Es}{m} 10^{-6} \frac{df}{dB} \Delta B_a \frac{1}{2\alpha\omega_0}. \tag{11}$$

Cette expression, outre les hypothèses qui permettent de l'établir, exige, si l'on veut calculer ses éléments à partir des résultats statiques, que ces derniers soient déterminés à partir de fonctions uniformes, c'est-à-dire pour des métaux ou alliages présentant une faible hystérésis magnétique et de striction ; c'est le cas en particulier de nos alliages de fer-nickel austénitiques.

m est la masse fictive qui charge l'extrémité libre du barreau,

$\frac{df}{dB}$ est la pente de la tangente à la courbe striction-induction au point d'induction moyenne B_0,

ΔB_a, amplitude du terme sinusoïdal de l'induction alternative imposée par le champ excitateur, est calculé à partir de la courbe statique d'induction $B = \varphi(H)$; la pente du cycle très petit décrit autour du point d'induction moyenne B est supposée identique à celle de la tangente en ce point.

C'est en partant de ces hypothèses que sont effectués les calculs qui figurent dans les paragraphes suivants.

23. Mesure relative de la vitesse de l'extrémité du barreau. — En régime permanent, le barreau vibre sinusoïdalement à la fréquence de la force imposée, il engendre une onde progressive dans le milieu ambiant.

L'amplitude de la pression en un point de cette onde a pour expression :

$$\varpi_0 = \rho c U_0$$

où ρ est la masse spécifique de l'air dans les conditions d'expérience, c la vitesse de propagation dans ce milieu,

U_0 l'amplitude de la vitesse de l'extrémité du barreau en supposant le coefficient de transmission égal à l'unité, d'où d'après (11) :

$$\varpi_0 = \frac{Es}{m}\, 10^{-6}\, \frac{df}{dB}\, \Delta B_a\, \frac{1}{2\alpha\omega_0}\, \rho c. \qquad (12)$$

Le microphone à quartz reçoit les vibrations issues du barreau (voir réception et mesure des amplitudes relatives des vitesses et fig. 8) et traduit les amplitudes de pression en amplitudes de différence de potentiel proportionnelles dont le voltmètre amplificateur indique la valeur efficace V pour la pulsation ω.

Pour la pulsation de résonance ω_0, V prend la valeur :

$$V_0 = a\varpi_0 = \frac{K}{m}\frac{df}{dB}\Delta B_a \frac{1}{2\alpha\omega_0} \qquad (13)$$

où K est égal à : $Es\, 10^{-6}\, a\rho c$, est un coefficient qui ne varie pratiquement qu'avec les propriétés élastiques et les dimensions du barreau.

Dans la vérification de la formule (13) par les résultats d'expériences, les valeurs de $\frac{df}{dB}$ et de ΔB_a seront calculées, compte tenu des hypothèses faites sur les courbes statiques de striction-induction et d'induction, suivant la tangente au point d'induction moyenne B.

L'induction moyenne B est l'induction du barreau soumis au champ magnétisant constant H_0 et au champ excitateur H_a.

L'acuité de résonance α est *a priori* une fonction de l'induction moyenne B du barreau ; les résultats expérimentaux montreront qu'il en est bien ainsi.

V_0, indication du voltmètre amplificateur, sera désormais portée, dans les résultats, comme valeur relative de U_0.

24. Expression de $2\alpha\omega_0$. — Pour une force excitatrice constante en amplitude (courant excitateur maintenu constant). la pulsation étant ω, l'amplitude de la vitesse de l'extrémité du barreau est U, le voltmètre électronique indique une valeur V :

la pulsation étant ω_0, l'amplitude de la vitesse de l'extrémité du barreau est U_0,

le voltmètre électronique indique une valeur V_0 maxima,

le barreau étant alors excité à la résonance.

Réglons la valeur de la force excitatrice de façon que :

$$\frac{V_0}{V} = \frac{U_0}{U} = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

d'après (9) et (10) nous obtenons :

$$\frac{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + 4\alpha^2\omega_0^2\omega^2}{4\alpha\omega_0^2\omega^2} = 2$$

$$\omega^4 - 2\omega_0^2\omega^2(1 + 2\alpha^2) + \omega_0^4 = 0$$

$$(\omega' - \omega'')^2 = 4\alpha^2\omega_0$$

d'où : $$2\alpha\omega_0 = \omega' - \omega''.$$

ω' et ω'' sont des pulsations supérieure et inférieure à la pulsation de résonance, et telles que les vitesses de l'extrémité du barreau qu'elles déterminent à la vitesse U_0 à la résonance soient dans le rapport $1/\sqrt{2}$, les conditions de magnétisation et d'excitation restant identiques.

Posons : $\omega' = \omega_0 + \Delta\omega'$ et $\omega'' = \omega_0 - \Delta\omega''$

$$2\alpha\omega_0 = \Delta\omega' + \Delta\omega''$$

somme des écarts de pulsation de part et d'autre de la pulsation de résonance que nous mesurons.

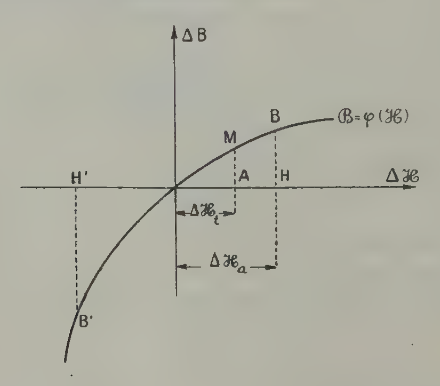
La somme $\Delta\omega' + \Delta\omega''$ est d'autant plus faible que la courbe de résonance est plus aiguë ; l'amortissement du barreau est faible et α est petit.

Or, dans la pratique, lorsque l'amortissement est faible, on dit que l'acuité de résonance est grande.

Cette façon de s'exprimer est erronée puisque, dans ce cas, l'acuité de résonance α est faible.

L'étude expérimentale fera intervenir souvent la mesure de α ; dans les considérations qui suivront, nous respecterons le sens théorique de l'acuité de résonance.

25. Calcul de l'amplitude ΔB_a de l'induction alternative de fréquence N. — Nous imposons un courant sinusoïdal de pulsation, ω d'amplitude I, dans la bobine excitatrice.



Il en résulte un *champ longitudinal, sinusoïdal* et une *induction périodique du barreau*, de pulsation ω mais *non sinusoidale*.

En l'absence d'hystérésis magnétique, l'induction est une fonction uniforme du champ magnétique ; elle a donc pour expression :

$$\Delta B_a = f(\Delta H_a \sin \omega t)$$

fonction périodique de la forme :

$$\Delta B_a = \Delta B_0 + \Delta B_1 \sin \omega t + \Delta B'_1 \cos \omega t + \Delta B'_2 \sin 2\omega t + \ldots$$

Or aux temps t et $\frac{T}{2} - t$: $\Delta H\left(\frac{T}{2} - t\right) = \Delta H(t)$ même abscisse $\overline{M_0 A}$

d'où :
$$\Delta B_a\left(\frac{T}{2} - t\right) = \Delta B_a(t) = \overline{AM}$$

ce qui implique l'absence des termes en : $\cos \omega t$, $\sin 2\omega t$, $\cos 3\omega t$..., d'où l'expression de la variation alternative de l'induction :

$$\Delta B_a = \Delta B_0 + \Delta B_1 \sin \omega t + \Delta B_2 \cos 2\omega t + \Delta B_3 \sin 3\omega t \ldots \quad (14)$$

Au voisinage du point M_0 de la courbe $B = \varphi(H)$ mettons l'équation de cette courbe sous la forme :

$$\Delta B_a = a_1 \Delta H + a_2 (\Delta H)^2 + a_3 (\Delta H)^3 \ldots \quad (15)$$

en nous limitant à un certain nombre de termes.

La *variation du champ* excitateur est sinusoïdale par le réglage à la résonance des circuits excitateurs :

$$\Delta H = \Delta H_a \sin \omega t$$

d'où :

$$\Delta B_a = a_1 \Delta H_a \sin \omega t + a_2 (\Delta H_a)^2 \sin^2 \omega t + a_3 (\Delta H_a)^3 \sin^3 \omega t \ldots \quad (16)$$

posons : $a_1 \Delta H_a = a'$, $a_2 \Delta H_a^2 = a''$, $a_3 (\Delta H_a)^3 = a'''$, ...

$$\Delta B_a = a' \sin \omega t + a'' \sin^2 \omega t + a''' \sin^3 \omega t + \ldots \quad (17)$$

pour : $\omega t = \frac{\pi}{2} + 2K\pi$ $\quad \Delta B = \overline{HB} \sin \omega t = I$

$\omega t = 3\frac{\pi}{2} + 2K\pi$ $\quad \Delta B = \overline{H'B'} \sin \omega t = -I$

donc :

$$\overline{HB} = a' + a'' + a''' + a^{IV} + a^{V} + a^{VI} + \ldots$$
$$\overline{H'B'} = -a' + a'' - a''' + a^{IV} - a^{V} + a^{VI} - a^{VII} + \ldots$$

d'où :

$$\left.\begin{aligned} \frac{\overline{HB} + \overline{H'B'}}{2} &= a'' + a^{IV} + a^{VI} \\ \frac{\overline{HB} - \overline{H'B'}}{2} - a' &= a''' + a^{V} + a^{VII} \end{aligned}\right\} \quad (18)$$

si nous limitons le développement de ΔB_a aux 7 premiers termes.

Pour une amplitude ΔH_a du champ sinusoïdal excitateur, mesurons sur la courbe $B = \varphi(H)$ les ordonnées $\overline{HB}$ et $H'B'$.

Nous pouvons admettre, d'autre part, que a' n'est autre que le dB, pour $\Delta H = \Delta H_a$ pris sur la tangente à la courbe au point M, autrement dit, posons :

$$a_1 = \left(\frac{d\varphi}{dH}\right) M_0. \tag{19}$$

Les équations (18) permettent le calcul des coefficients a_2, a_3, ... du développement en série (16).

Elles peuvent s'écrire en tenant compte de (17) :

$$\left.\begin{aligned} \frac{\overline{HB} + \overline{H'B'}}{2} &= (\Delta H_a)^2 a_2 + (\Delta H_a)^4 . a_4 + (\Delta H_a)^6 a_6 \\ \frac{\overline{HB} - \overline{H'B'}}{2} - \Delta H_a \left(\frac{d\varphi}{dH_a}\right) &= (\Delta H_a)^3 a_3 + (\Delta H_a)^5 a_5 + (\Delta H_a)^7 a_7 \end{aligned}\right\}$$

Nous mesurons donc :

$$\overline{HB}, \qquad \overline{H'B'} \qquad \Delta H_a \left(\frac{d\varphi}{dH}\right) M_0$$

pour trois valeurs de l'amplitude du champ sinusoïdal ΔH_a; nous obtenons un système de 6 équations linéaires à 6 inconnues d'où :

$$a_2,\ a_3,\ a_4,\ a_5,\ a_6,\ a_7.$$

Calcul des ΔB_i *de l'équation* (14). — Passons de l'équation (16) à l'équation (14), nous avons posé :

$$a' = a_1 \Delta H_a, \qquad a'' = a_2 (\Delta H_a)^2.$$

ΔH_a étant l'amplitude du champ alternatif imposé :

$$a' \sin \omega t = a' \sin \omega t.$$

On a :

$$a'' \sin 2\omega t = \frac{a''}{2} (1 - \cos 2\omega t)$$

$$a''' \sin 3\omega t = \frac{a'''}{4} (3 \sin \omega t - \frac{1}{4} \sin 3\omega t)$$

$$a^{IV} \sin 4\omega t = \frac{a^{IV}}{8} (3 - 4 \cos 2\omega t + \cos 4\omega t)$$

$$a^{V} \sin 5\omega t = \frac{a^{V}}{16} (10 \sin \omega t - 15 \sin 3\omega t + \sin 5\omega t)$$

$$a^{VI} \sin 6\omega t = \frac{a^{VI}}{32} (10 - 15 \cos 2\omega t + 6 \cos 4\omega t - \cos 6\omega t)$$

$$a^{VII} \sin 7\omega t = \frac{a^{VII}}{64} (35 \sin \omega t - 21 \sin 3\omega t + 7 \sin 5\omega t - \sin 7\omega t$$

d'où l'expression de ΔB_a en remplaçant dans (16) :

$$\Delta B = \frac{a''}{2} + \frac{3}{8}a^{IV} + \frac{10}{32}a^{VI} + \left(a' + \frac{3}{4}a''' + \frac{10}{16}a^{V} + \frac{35}{64}a^{VII}\right)\sin\omega t$$
$$-\left(\frac{a''}{2} + \frac{4}{8}a^{IV} + \frac{15}{32}a^{VI}\right)\cos 2\omega t - \left(\frac{a'''}{4} + \frac{5}{16}a^{V} + \frac{21}{64}a^{VII}\right)\sin 3\omega t$$
$$+\left(\frac{1}{8}a^{IV} + \frac{6}{32}a^{VI}\right)\cos 4\omega t + \left(\frac{1}{16}a^{V} + \frac{7}{64}a^{VII}\right)\sin 5\omega t)$$
$$-\left(\frac{1}{32}a^{VI}\right)\cos 6\omega t - \left(\frac{1}{64}a^{VII}\right)\sin 7\omega t.$$

Par suite :

$$\left.\begin{aligned} \Delta B_0 &= \frac{a''}{2} + \frac{3}{8}a^{IV} + \frac{10}{32}a^{VI} \\ \Delta B_1 &= a' + \frac{3}{4}a''' + \frac{10}{16}a^{V} + \frac{35}{64}a^{VII} \\ \Delta B_2 &= \frac{a''}{2} + \frac{4}{8}a^{IV} + \frac{15}{32}a^{VI} \end{aligned}\right\} \qquad (21)$$

Méthode graphique approchée

La courbe $B = \varphi(H)$ étant établie par les mesures d'induction, les formules (21) permettent le calcul de la variation ΔB_0 de l'induction statique B ;

l'amplitude ΔB_1 de l'induction alternative de pulsation ω;

l'amplitude ΔB_2 de l'induction alternative de pulsation 2ω;

la variation de l'induction, en fonction de la variation $\Delta H = \Delta H_a$ du champ excitateur, étant limitée à 7 termes.

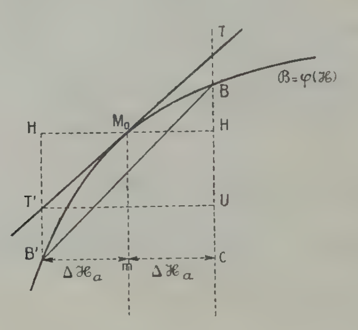
Le plus souvent, surtout si le point de fonctionnement se situe pour l'induction moyenne dans la partie courbe de la courbe $B = \varphi(H)$ et à plus forte raison pour les valeurs plus élevées de cette induction, le *développement peut être limité aux trois premiers termes.*

Ainsi pour les barreaux à 36 o/o de nickel qui nous servent de test, au point de fonctionnement $H_c = 200$ œrsteds, $B_c = 8830$ gauss, le tableau suivant fournit : ΔB_0, ΔB_1, ΔB_2, pour des amplitudes ΔH_a de 5,5, 16,5, 49,5, 66 œrsteds du champ excitateur.

Le développement en série de $B = \varphi(H)$ étant limité à 3 ou 7 termes.

Nombre de termes	ΔH_a	5,5	16,5	49,5	66
3	ΔB_0	— 1,3	— 12	— 113	— 216
	ΔB_1	69	211	730	1 060
	ΔB_2	1,3	12	116	225
7	ΔB_0	— 1,3	— 12	— 115	— 215
	ΔB_1	69	212	725	1 013
	ΔB_2	1,3	12	118	223

L'expérience montre que les phénomènes dynamiques les plus intéressants correspondent à une induction moyenne située dans la partie courbe et au delà ; une construction géométrique très simple fournit les valeurs de ΔB_0 et de ΔB_1.



D'après (21) $\Delta B_1 = a' + \frac{3}{4} a'''$, or $a'' = \left|\frac{d\varphi}{dH}\right|_{M_0} \Delta H_a = \frac{\overline{UT}}{2}$

de (20) : $\frac{\overline{HB} - \overline{H'B'}}{2} = a' + a'''$ et $\overline{HB} - \overline{H'B'} = \overline{CB}$

par suite :

$$\Delta B_1 = \frac{\overline{UT}}{2} + \frac{3}{4}\frac{\overline{CB}}{2} - \frac{\overline{UT}}{2} = \frac{3\overline{CB} + \overline{UT}}{8}$$

$\overline{CB}$ et $\overline{UT}$ sont mesurés sur la courbe à grande échelle $B = \varphi(H)$ pour un ΔH_a donné d'où ΔB_1 ; quant à ΔB_0 on a $\Delta B_0 = \frac{\overline{HB} + \overline{H'B'}}{4} = \frac{a''}{2}$.

26. Oscillations du barreau sous l'influence d'un courant sinusoïdal inducteur de pulsation ω. — L'effet d'un courant sinusoïdal inducteur de pulsation ω se traduit par une variation de l'induction du barreau donnée par l'équation (14) ; les coefficients des termes harmoniques étant calculables à partir des équations (21).

A l'induction statique B_c du barreau issue du champ H_c magnétisant imposé, s'ajoute la variation ΔB_0 issue du champ excitateur H_a. L'induction totale statique prend alors *la valeur* $B_0 = B_c + \Delta B_0$ que nous appelons *induction moyenne.*

D'après (7), le barreau est soumis à un ensemble de forces excitatrices :

$$\Delta F = K \frac{df}{dB} (\Delta B_1 \sin \omega t + \Delta B_2 \sin 2\omega t + \Delta B_3 \sin 3\omega t + \ldots)$$

avec :

$$\frac{\Delta l}{l} 10^6 = f(B)$$

courbe striction-induction.

Si la pulsation est égale à la pulsation propre ω_0 du barreau, tout se passe comme si le barreau était soumis à la seule force :

$$K \frac{df}{dB} \Delta B_1 \sin \omega_0 t,$$

l'amplitude de la vitesse de l'extrémité du barreau a pour valeur d'après (11) :

$$U_1 = \frac{K}{m} \frac{df}{dB} \frac{\Delta B_1}{2\alpha\omega_0}.$$

L'amplitude des vitesses résultante des oscillations forcées dues aux différents harmoniques de la fréquence propre est parfaitement négligeable devant U_1 *étant donné l'acuité de résonance des barreaux* Fe-Ni *vibrant librement dans l'air.*

Des forces excitatrices de pulsation égale ou très voisine à la pulsation de résonance du barreau sont seules capables d'entretenir les oscillations du barreau.

Pour une pulsation du courant excitateur moitié de la pulsation propre du barreau, la force excitatrice issue de l'induction $\Delta B_2 \cos 2 \frac{\omega_0 t}{2}$ est prépondérante quant à ses effets, l'amplitude de la vitesse de l'extrémité du barreau est alors $U_2 = \frac{K}{m} \frac{df}{dB_0} \frac{\Delta B_2}{2\alpha \frac{\omega_0}{2}}$.

L'expérience nous montre que, pour des courants excitateurs de même amplitude mais de pulsations $\omega_0, \frac{\omega_0}{2}, \frac{\omega_0}{3}, \ldots$, les amplitudes de la vitesse U_1, U_2, U_3 sont proportionnelles à ΔB_1 ΔB_2, ΔB_3.

27. Calcul de la masse fictive m d'un barreau. — La vitesse de l'extrémité du barreau est d'après la formule 11 :

$$U = \frac{Es}{m} 10^{-6} \frac{df}{dB} \frac{1}{2\alpha\omega_0} \Delta B_1.$$

Le barreau vibrant en demi-onde à la fréquence N,

$$V = 2Nl \qquad \text{et} \qquad E = 4N^2 . l^2 . \rho$$

De plus (§ 24) $2\alpha\omega_0 = \Delta\omega' + \Delta\omega'' = 2\pi(\Delta N' + \Delta N'')$, enfin remplaçant $\frac{df}{dB}$ par sa valeur issue de la relation empirique établie dans l'étude des phénomènes statiques, soit :

$$\frac{\Delta l}{l} 10^6 = f(B) = \left(\frac{B}{B_0}\right)^\lambda$$

et $\mathfrak{M}$ étant la masse du barreau, nous obtenons pour U :

$$U = 2.10^{-6} \frac{\mathfrak{M} l}{\pi m} \frac{N^2}{\Delta N' + \Delta N''} \lambda \frac{B^{\lambda - 1}}{B_0^\lambda} \Delta B_1 \qquad (22)$$

à la résonance, l'amplitude des vibrations de l'extrémité du barreau est :

$$A = \frac{U}{2\pi N}.$$

D'où la valeur de la masse fictive m en fonction des données expérimentales :

$$m = 10^{-6} \frac{\mathfrak{M} l}{\pi^2 A} \frac{N}{\Delta N' + \Delta N''} \lambda \frac{B^{\lambda - 1}}{B_0^{\lambda}} \Delta B_1. \qquad (23)$$

CHAPITRE II

Analyse des résultats des mesures dynamiques.

ÉTUDE PARTICULIÈRE DU BARREAU A 36,16 o/o DE NICKEL

Ce barreau est celui qui, toutes choses égales d'ailleurs, présente les phénomènes dynamiques les plus accusés ; de plus ses courbes de striction statique et d'induction sont pratiquement sans hystérésis ; la striction est donc une fonction uniforme de l'induction.

I. — *Valeur relative des amplitudes des oscillations de l'extrémité du barreau.*

28. — **Amplitude du champ excitateur constante et champ magnétisant variable.** — L'amplitude du champ excitateur étant de 11 œrsteds, les amplitudes relatives V_0 (§ 23), en fonction du champ magnétisant, des vitesses U de l'extrémité du barreau à 36 o/o sont :

H_c magnétisant . .	0	30	60	90	120	150	180
V_0	2	4	21	35	54	115	160
H_c magnétisant . .	210	255	300	450	600	750	
V_0	225	240	210	140	120	102	

Il existe donc un champ magnétisant optimum, ici de 250 œrsteds environ, pour lequel l'amplitude des vitesses du barreau, passe par un maximum qui, sans être critique, est cependant assez prononcé (fig. 13).

Dans les appareils déjà réalisés industriellement pour les sondages, les communications sous-marines..., l'aimantation préalable est assurée par le magnétisme rémanent, le courant permanent d'anode, ou un courant continu auxiliaire.

Cette aimantation est destinée à « éviter le doublage de fréquence »,

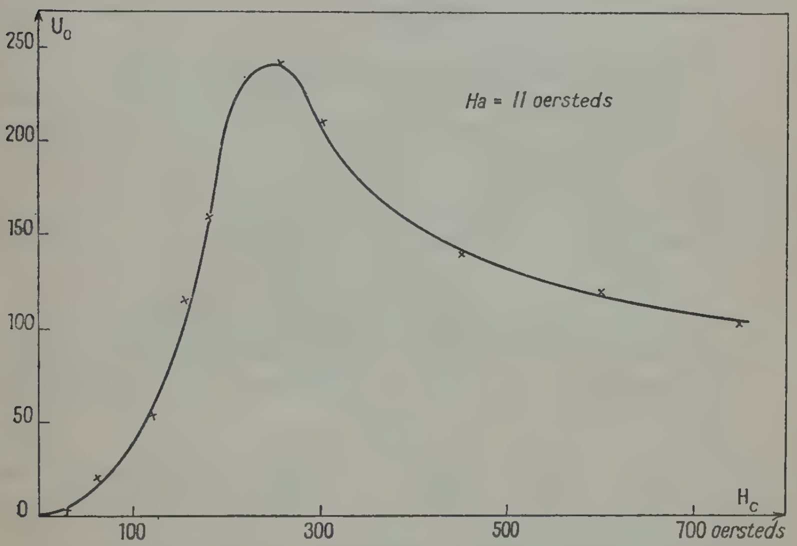


Fig. 13. — Amplitude des vitesses de l'extrémité du barreau.

à « provoquer une contraction préalable » (dans le cas du nickel pur).

Nous montrons par ces mesures la véritable raison de cette aimantation permanente : *réaliser l'induction statique permettant le rendement maximum.*

Le champ magnétisant, réalisant cette induction, est assez élevé : supérieur à 100 œrsteds, comme nous le verrons par la suite, pour la généralité des alliages de nickel ; il est de 250 œrsteds pour le barreau à 36 o/o que nous examinons ici.

Le magnétisme rémanent étant trop faible, pour les alliages au nickel, il est nécessaire de créer le champ magnétisant optimum.

1° Création du champ magnétisant par courant d'anode. — Avec notre station de 400 watts (tension anodique de 1 500 volts, bobine

excitatrice de 110 œrsteds par ampère) il faudrait un courant anodique supérieur à 2 ampères, nécessitant une puissance de 3 kilowatts, abaissant le rendement et détruisant les lampes émettrices.

La self de la bobine excitatrice est limitée par les fréquences à émettre. La bobine de nos expériences à une valeur de self proche du maximum pour les fréquences utilisées de l'ordre de 20 000 pps ; on ne peut songer à augmenter le nombre de ses ampères-tours.

La magnétisation par courant d'anode est une solution impraticable en général ; elle ne peut guère convenir que pour l'émission de fréquences très basses, la présence d'une haute tension à l'extérieur de l'oscillateur constituant un danger.

2° Création du champ magnétisant par courant auxiliaire. — a) *A travers la bobine excitatrice seule.* — Le courant excitateur est alors assez élevé, de l'ordre de 2 ampères, pour l'émission d'ultrasons.

Il est nécessaire de disposer des selfs de choc, empêchant le courant d'excitation de se fermer sur le générateur de courant continu. La résistance de ces selfs conduit à une dissipation notable de l'énergie continue.

Enfin, un courant de 2 ampères dans la bobine excitatrice crée un échauffement important pour un fonctionnement prolongé.

Nos expériences ont montré que pour la généralité des alliages de fer-nickel, le rendement décroît très sensiblement lorsque la température des barreaux croît au delà de 50°.

b) *A travers un enroulement auxiliaire.* — Alors que les fréquences émises limitent la self de l'enroulement excitateur, celle d'un enroulement magnétisant indépendant n'est limitée que par des raisons d'encombrement.

L'enroulement magnétisant peut donc mieux être adapté à la tension continue disponible ; l'énergie continue perdue dans les selfs de choc est ainsi considérablement diminuée.

Nous utilisons un enroulement auxiliaire, en série avec l'enroulement excitateur réduisant ainsi au minimum la bobine magnétisante supplémentaire.

29. Champ magnétisant H_c constant et amplitude du champ excitateur variable. — Les amplitudes H_a du champ excitateur sont inférieures à 50 œrsteds.

Soit H_c le champ magnétisant et B_c l'induction correspondante.

Pour chaque valeur du champ excitateur, calculons ΔB_0 et ΔB_1 suivant la méthode exposée (§ 25-26).

Les amplitudes relatives V_0 des vitesses U de l'extrémité du barreau sont alors :

H_c	B_c	H_a	ΔB_0	$B_0 = B_c + \Delta B_0$	ΔB_1	V_0	$V_0/\Delta B_1$
180	8 720	11	— 6	8 714	196	160	0,81
		22	— 26	8 698	396	300	0,76
		33	— 56	8 664	603	440	0,73
		44	— 85	8 635	835	590	0,71
210	8 960	11	— 4	8 956	145	225	1,56
		22	— 17	8 943	275	430	1,56
		33	— 37	8 923	398	610	1,53
		44	— 72	8 888	547	820	1,50
255	9 370	11	— 0	9 370	86	240	2,79
		22	— 5	9 365	173	450	2,6
		33	— 12	9 358	260	660	2,54
		44	— 20	9 350	350	870	2,5
300	9 680	11		9 680	60	210	3,5
		22	— 3,7	9 676	132	395	3
		33	— 18,4	9 672	198	580	2,92
		44	— 15	9 665	264	790	3
450	10 360	11		10 360	42	140	3,38
		22	— 1	10 360	80	260	3,25
		33	— 6,5	10 354	122	385	3,15
		44	— 12	10 348	163	480	2,94

Ces résultats sont représentés graphiquement (fig. 14).

La relation entre l'amplitude relative U_0 des vitesses de l'extrémité du barreau et l'amplitude ΔB_1 de l'induction sinusoïdale est représentée par :

— les courbes en pointillé pour un champ excitateur H_a constant. et un champ magnétisant variable,

— les courbes en trait plein pour un champ magnétisant H_c constant et un champ excitateur H_a variable.

Les courbes à champ excitateur d'amplitude constante passent par un maximum pour un champ magnétisant de 250 œrsteds environ, résultat déjà mis en évidence au § 28; mais, nous voyons de plus que cette valeur est constante quelle que soit la valeur du champ excitateur (dans la limite de nos expériences) : les maxima des courbes à champ excitateur d'amplitude constante sont alignés (fig. 14).

A champ magnétisant H_c constant, supérieur à 150 œrsteds c'est-à-dire, pour une induction statique B_c supérieure à 6 000 gauss, le rapport $\frac{V_0}{\Delta B_1}$ des vitesses relatives de l'extrémité du barreau, à l'amplitude de l'induction sinusoïdale, est *pratiquement constant* pour toutes les valeurs du champ excitateur que nous pouvons réaliser; ce rapport tend cependant à décroître légèrement lorsque l'excitation est supérieure à 22 œrsteds.

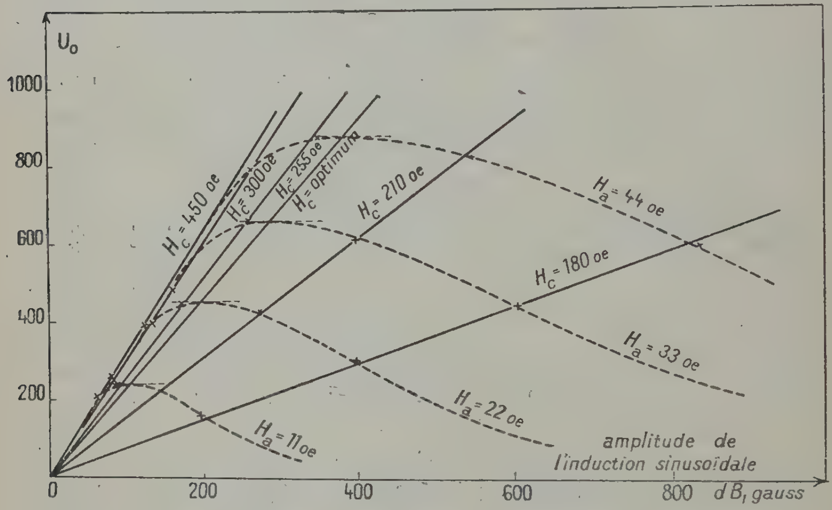


Fig. 14. — Amplitude des vitesses de l'extrémité du barreau.

30. Expérience et théorie. — La théorie exposée aux §§ 22 et 23 suppose qu'une masse fictive m est soumise à une force de rappel proportionnelle à l'élongation, à une force de frottement proportionnelle à la vitesse, et à une force d'entretien sinusoïdale.

D'où, à la résonance, la relation (13) :

$$\frac{V_0}{\Delta B_1} = \frac{K}{m} \frac{df}{dB} \frac{df}{2\alpha\omega_0}.$$

K ne dépend que des constantes élastiques et des dimensions du barreau (§ 23).

Les facteurs : $\frac{V_0}{\Delta B_1}$; $\frac{df}{dB}$; $2\alpha\omega_0$ sont des quantités mesurables, fonction des deux variables : champ magnétisant, champ excitateur.

Nous nous proposons d'étudier les variations relatives de la masse fictive m :

a) à champ magnétisant constant, en fonction des variations de l'amplitude du champ excitateur ;

b) à champ excitateur constant, en fonction des variations du champ magnétisant.

Calculons donc les variations relatives de chacun des termes $\frac{V_0}{\Delta B_1}$, $\frac{df}{dB}$, $2\alpha\omega_0$ dans les deux cas *a*) et *b*) et portons ces valeurs dans l'expression :

$$\frac{dm}{m} = -\frac{d\left(\frac{V_0}{\Delta B_1}\right)}{\frac{V_0}{\Delta B_1}} + \frac{d\left(\frac{df}{dB}\right)}{\frac{df}{dB}} - \frac{d(2\alpha\omega_0)}{2\alpha\omega_0}.$$

a) *Champ magnétisant constant et champ excitateur d'amplitude variant de 11 à 44 œrsteds.* — Effectuons les calculs pour un champ magnétisant de 300 œrsteds, par exemple.

1° *Variation relative de* $\frac{V_0}{\Delta B_1}$ *du tableau du § 29.*

$$\frac{d\left(\frac{V_0}{\Delta B_1}\right)}{\frac{V_0}{\Delta B_1}} = \frac{3 - 3,5}{3,25} = -\frac{1}{6}.$$

2° *Variation relative de* $\frac{df}{dB}$. — Si nous adoptons l'équation empirique $\frac{\Delta l}{l}\,10^6 = \left(\frac{B}{B_0}\right)^{\lambda} = f(B)$ et les valeurs : $\lambda = 2,8$, $B_0 = 4\,300$ gauss pour ce barreau :

$$\frac{df}{dB} = \frac{2,8}{(4\,300)^{2,8}}\,B^{1,8} = y. \qquad (§\ 17)$$

A l'induction statique B_c constante déterminée par le champ magnétisant H_c, s'ajoute l'induction ΔB_0 (§ 25) terme constant de l'induction alternative ΔB_a.

Pour le champ H_c de 300 œrsteds (tableau § 29) :

$$B_c = 9\,680 \text{ gauss} \qquad \Delta B_0 \text{ (maxima)} = -15 \text{ gauss}$$

d'où :

$$\frac{dy}{y} = 1,8\,\frac{dB}{B} = -1,8\,\frac{15}{9\,680} = -\frac{1}{350}$$

variation parfaitement négligeable.

3° *Variation relative de* $2\alpha\omega_0$:

$$2\alpha\omega_0 = \Delta\omega' + \Delta\omega'' = 2\pi(\Delta N' + \Delta N'') \qquad (§\ 24)$$

où $\Delta N'' + \Delta N''$ est la somme des écarts absolus de fréquence de résonance, tels que les amplitudes des vitesses U de l'extrémité du barreau soient dans le rapport $1/\sqrt{2}$ avec la vitesse U_0 à la résonance.

Pour le champ magnétisant de 300 œrsteds, le tableau suivant

donne les valeurs moyennes expérimentales de $\Delta N' + \Delta N''$ en fonction de l'amplitude du champ excitateur :

H_a	11	22	33	44	œrsteds
$\Delta N' + \Delta N''$ . . .	17	18	19	21	pps

d'où :

$$\frac{d2\alpha\omega_0}{2\alpha\omega_0} = \frac{21 - 17}{18} = \frac{1}{5}.$$

4° *Variation relative de* m. — Les résultats précédents nous permettent le calcul :

$$\frac{dm}{m} = + \frac{1}{6} - \frac{1}{350} - \frac{1}{5}$$

variation nulle si l'on tient compte des erreurs d'expériences.

La masse fictive m doit donc être constante pour un champ magnétisant constant et dans les limites expérimentales de la variation d'amplitude du champ excitateur.

b) *Champ excitateur d'amplitude constante et champ magnétisant variable.* — Prenons par exemple 11 œrsteds comme amplitude du champ excitateur, le champ magnétisant variant de 180 à 450 œrsteds.

1° *Variation relative de* $\frac{V_0}{\Delta B_1}$ *du tableau* § *29 :*

$$\frac{d\left(\frac{V_0}{\Delta B_1}\right)}{\frac{V_0}{\Delta B_1}} = \frac{3,38 - 0,81}{2,1} = \frac{6}{5}.$$

2° *Variation relative de* $\frac{df}{dB}$. — Au moyen de l'expression établie à ce paragraphe :

$$\frac{df}{dB} = \frac{2,8}{(4\,300)}\, 2,8\ B^{1,8}$$

calculons la variation relative de $\frac{df}{dB}$ pour les valeurs :

$B = 8\,720$ gauss correspondant au champ H_c de 180 œrsteds
$B = 10\,360$ gauss correspondant au champ H_c de 450 œrsteds

$$\frac{d\left(\frac{df}{dB}\right)}{\frac{df}{dB}} = \frac{-4,931 + 6,724}{5,83} = \frac{1}{3}.$$

3° *Variation relative de* $2\alpha\omega_0$. — Pour le champ excitateur d'amplitude 11 œrsteds le tableau suivant donne les valeurs expérimentales moyennes de $\Delta N' + \Delta N''$ pour les champs magnétisants compris entre 180 et 450 œrsteds :

H_c	180	210	255	300	450	œrsteds
$\Delta N' + \Delta N''$. .	29	25	22	17	15	pps

Reprenant la formule du § 24 :

$$2\alpha\omega_0 = \Delta\omega' + \Delta\omega'' = 2\pi(\Delta N' + \Delta N'')$$
$$\frac{d2\alpha\omega_0}{2\alpha\omega_0} = \frac{15 - 29}{22} = -\frac{2}{3}.$$

4° *Variation relative de* m. — Les résultats précédents permettent le calcul :

$$\frac{dm}{m} = \frac{-6}{5} + \frac{1}{3} + \frac{2}{3} = -\frac{1}{5}.$$

Même en admettant des erreurs d'expériences, la variation relative de *m* est telle que nous ne pouvons considérer sa valeur comme indépendante de celle du champ magnétisant.

30 *bis*. **Etude de la masse fictive** *m*. — Rappelons la formule (23) au § 27 :

$$m = 10^{-6} \frac{\mathcal{M} l}{\pi^2 A} \frac{N}{\Delta N' + \Delta N''} \lambda \frac{B^{\lambda-1}}{B_0^{\lambda}} \Delta B_1.$$

Pour le barreau à 36 o/o de nickel :

$\mathcal{M} = 80$ g. $\quad l = 12{,}25$ cm. $\quad \lambda = 2{,}8 \quad B_0 = 4\,300$ gauss.

La mesure des amplitudes A a été effectuée au moyen du palpeur (décrit aux § 7 et 11 *bis*) pour des champs magnétisants de 180, 210, 255, 300 et 450 œrsteds et des amplitudes de champ excitateur de 11, 22, 33 et 44 œrsteds.

a) *Champ magnétisant constant* et champ excitateur variable. — Le tableau donne, dans le cas où

$H_c = 210$ œrsteds, $\quad B_c = 8960$ gauss, $\quad N = 17\,250$ pps

les valeurs de l'amplitude absolue A des vibrations de l'extrémité du barreau, de $\Delta N' + \Delta N''$, de ΔB_1 et de la masse *m* calculée.

H_a . . .	11	22	33	44	oersteds
A . . .	6,5	12	17	22	cm. 10^{-4}
$\Delta N' + \Delta N''$.	25,5	26	27	28	pps
ΔB_1 . . .	145	275	398	547	gauss
m calculée.	35,3	35,2	34,6	35,4	g.

Aux erreurs d'expériences près, la masse fictive m a une valeur indépendante de celle de l'amplitude du champ excitateur, dans les limites des conditions expérimentales.

b) *Champ excitateur d'amplitude constante* et champ magnétisant variable. — Prenons l'exemple où l'amplitude du champ excitateur est de 11 œrsteds.

Le tableau suivant donne, pour les différentes valeurs du champ magnétisant H_c, celles de l'amplitude absolue A mesurée des vibrations du barreau, de $\Delta N' + \Delta N''$, de l'induction sinusoïdale ΔB_1, de l'induction statique B_c, de la fréquence de résonance N et de la masse fictive m calculée :

H_c . . .	180	210	255	300	450	oersteds
A . . .	4,5	6,5	7	6	4	cm. 10^{-4}
$\Delta N' + \Delta N''$.	29	25,5	22	17	15	pps
ΔB_1 . . .	196	145	86	60	42	gauss
B_c . . .	8 720	8 960	9 370	9 680	10 360	gauss
N . . .	17 300	17 250	17 175	17 150	17 100	pps
m calculée.	60	35,2	23	24,2	28	g.

La masse fictive m varie avec le champ magnétisant, sa valeur passe par un minimum pour la valeur de ce champ où l'amplitude A est maxima.

La figure 15 montre que la variation de m est rapide pour les valeurs du champ magnétisant inférieures à la valeur optima de 255 œrsteds, plus lente ensuite pour les valeurs supérieures.

31. Variation de la fréquence et de l'amplitude de la vitesse des vibrations de l'extrémité du barreau en fonction de la température. — Les mesures en magnétostriction statique exigent une stabilité de température de l'ordre de 1/100 de degré. Nous avons montré comment ce résultat avait été atteint pour des températures voisines de celles du laboratoire.

Dans les expériences de magnétostriction dynamique, il est difficile, même pour des mesures rapides et avec le dispositif de refroidisse-

ment à air soufflé, d'éviter un échauffement de barreaux de 3° à 4° pendant une mesure.

Ce paragraphe a pour objet l'étude des erreurs commises sur les mesures des quantités variant le plus avec la température, telles la fréquence N et l'amplitude relative V_0 de la vitesse.

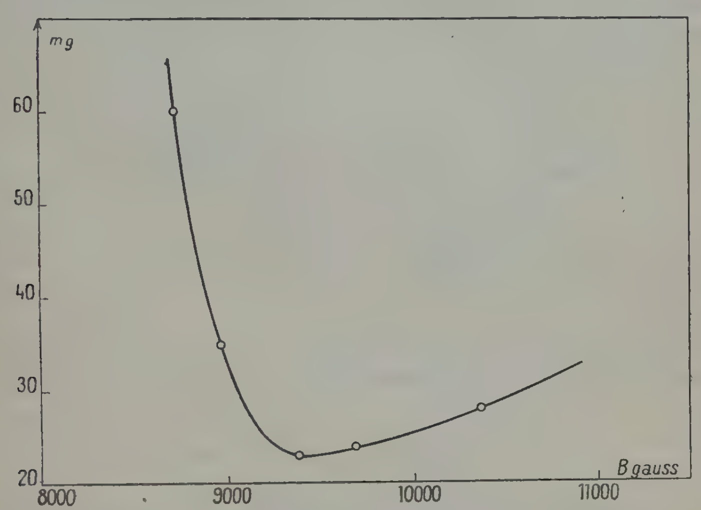


Fig. 15. — Variation de la masse fictive *m* en fonction de l'induction du barreau.

Le tableau suivant donne les valeurs de V_0 et de ΔN pour un champ magnétisant de 250 œrsteds et un champ excitateur d'amplitude 11 œrsteds, pour différentes valeurs de la température du barreau :

$t°$	20	40	55	65	75
V_0	240	260	275	250	220
N.	0	20	40	10	5

Pour un écart de température de 4° entre 20° et 40°.

Variation relative de $V_0 = \frac{260 - 240}{250} \times \frac{4}{20}$ inférieure à 2 o/o.

Variation relative de $N = \frac{20}{17\,175} \times \frac{4}{20}$ infime.

$(N_0 = 17\,175)$.

Nous légitimons ainsi la valeur des mesures en magnétostriction dynamique malgré le léger échauffement inévitable au cours d'une mesure.

31. Conclusions de l'étude de la magnétostriction dynamique pour un même barreau. — 1° Il existe un champ magnétisant optimum pour lequel, à champ excitateur constant, les amplitudes des vitesses de l'extrémité du barreau (donc des amplitudes) passe par un maximum.

2° A champ magnétisant constant, ces amplitudes sont sensiblement proportionnelles aux amplitudes de l'induction sinusoïdale.

3° Dans les limites expérimentales, la masse fictive m chargeant l'extrémité du barreau est une fonction de l'induction de ce barreau et indépendante de l'amplitude de l'excitation.

4° Les petites variations de température du barreau sont sans influence sur les mesures de la fréquence et de la vitesse des vibrations.

5° Ces expériences etendues aux autres barreaux ont montré que ces conclusions étaient valables pour tous.

Etudes générales des barreaux

32. Caractères communs. — Tous les autres barreaux ont été étudiés comme le barreau à 36 o/o de nickel.

A des degrés différents, ils présentent tous les mêmes caractères :

a) A champ excitateur d'amplitude constante, il existe un champ magnétisant optimum, pour lequel l'amplitude des vitesses passe par un maximum.

b) A champ magnétisant constant, les amplitudes de la vitesse sont sensiblement proportionnelles aux amplitudes de l'induction sinusoïdales ΔB_1.

33. Barreaux de même composition ayant subi des traitements thermiques différents. — Quatre barreaux d'invar :

I, Naturel de laminage à chaud refroidi à l'air,
II, Recuit 30 minutes à 850° refroidi à l'eau,
III, Recuit 30 minutes à 850° refroidi à 150° par heure,
IV, Recuit 30 minutes à 1 000° refroidi à 150° par heure,

identiques en longueur et poids, ont été examinés.

H_c étant la valeur du champ magnétisant optimum,

B_c celle de l'induction statique correspondante,

ΔB_1 l'amplitude de l'induction alternative sinusoïdale pour un champ excitateur d'amplitude constante égale à 11 œrsteds.

Le tableau suivant donne les valeurs de la vitesse relative V_0 ; de l'extrémité du barreau, ainsi que $\Delta N' + \Delta N''$.

Nº du barreau	II	I	III	IV
H_c	255	255	255	255
B_c	10 060	10 180	10 080	9 930
ΔB_1	116	95	80	94
V_0	385	290	260	190
$\Delta N' + \Delta N''$	26	30	34	44

Nº des barreaux	II	I	III	IV
Constante d'induction B_0	4 370	4 300	4 470	4 450
Induction statique B_c	10 060	10 180	10 080	9 930
Exposant statique λ	2,8	2,8	2,8	2,8
Fréquence de résonance N	17 000	16 900	16 700	16 600
Amortissement $\Delta N' + \Delta N''$	26	30	32	44
Poids en g. $\mathfrak{M}$	77	79	79,2	78,8
Longueur en cm. l	12,3	12,3	12,3	12,3
Amplitude de l'induction ΔB_1	116	95	80	94
Amplitude de la vibration en cm. 10^{-4}	9	6,8	6,1	4,5
m calculée en g.	23,3	23,5	21,8	22,5

Ces barreaux sont classés par ordre de trempe décroissante, nous voyons que :

La valeur du champ magnétisant optimum H_c est indépendante du traitement thermique.

La vitesse V_0 de l'extrémité du barreau décroît avec la trempe.

Au point de vue pratique, la trempe augmente donc le rendement d'émetteurs de vibrations par magnétostriction.

Calcul de la valeur de la masse fictive m. — Au moyen de la formule (23) du § 27, les données expérimentales contenues dans le tableau ci-contre permettent de calculer *m*.

A composition constante la masse fictive est indépendante du traitement thermique.

34. Barreaux de teneur en nickel différente. — Huit barreaux de teneur en nickel comprise entre 30 o/o et 100 o/o ont été examinés.

$\mathcal{M}$ est leur masse,

l est leur longueur,

B_0 est leur constante d'induction (§ 17),

λ est leur exposant statique (§ 17),

H_c est le champ magnétisant optimum,

B_c est l'induction statique correspondante,

ΔB_1 est l'amplitude de l'induction sinusoïdale pour un champ excitateur d'amplitude constante (ici II),

N est la fréquence de résonance du barreau.

Le tableau suivant donne, en fonction de la teneur en nickel, les valeurs de :

La vitesse relative mesurée V_0 de l'extrémité du barreau.

La somme des écarts de fréquence $\Delta N' + \Delta N''$ (§ 24).

Ni. . . .	30	36	42	47	59	75	84	100
$\mathcal{M}$ g. . .	76	80	78,3	80,4	78,6	83,5	80,8	85,80
l cm . . .	12	12.2	12,3	12,23	12,3	12,3	12,2	12,24
B_0 gauss. .	1 250	4 300	4 000	3 000	3 700	4 800	3 300	1 800
λ	2,7	2,8	2,6	2,5	2,4	2,3	1,98	2,93
H_c œ. . .	90	255	275	300	210	195	180	115
B_c gauss. .	1 850	9 370	11 000	11 720	9 660	7 900	6 950	5 150
ΔB_1 gauss .	32	86	105	118	161	120	90	59
N pps. . .	19 600	17 300	17 600	18 200	19 500	20 450	20 900	20 750
V_0 . . .	74	240	148	125	64	58	44	34
$\Delta N' + \Delta N''$.	6	23	37	54	36	16	18	75
A 10^{-4} cm .	2	7	4,3	3,6	1,8	1,7	1,3	1
m calculée .	110	23	38	62	120	111	118	230

La valeur moyenne de l'amplitude absolue mesurée A des vibrations de l'extrémité du barreau.

La masse fictive *m* calculée (formule (23), § 27).

L'amplitude de la vitesse relative V_0 varie régulièrement avec la teneur en nickel et passe par un maximum pour celle de 36 o/o.

La valeur du champ magnétisant optimum (celle pour laquelle l'amplitude des vibrations est maxima, pour la même amplitude du champ excitateur) qui était constante pour les barreaux d'invar, varie ici régulièrement avec la teneur en nickel ; elle passe par un maximum pour l'alliage à 47 o/o.

La variation de la valeur de la masse fictive *m* présente sensiblement un palier pour les barreaux à 75 o/o et 84 o/o de nickel.

Pour tous les autres barreaux, la valeur de la masse fictive *m* varie régulièrement et passe par minimum pour le barreau à 36 o/o de nickel.

Ces barreaux sont moins comparables entre eux que les barreaux d'invar qui différaient par le seul traitement thermique :

Leurs poids s'échelonnent de 76 g. à 85,8 g. lorsque la teneur en nickel croît.

Leur composition en carbone, silicium, manganèse n'est pas constante.

Voici la composition exacte de ces barreaux :

Ni	C	Si	Mn	Fe
28,9	0,04	0,06	0,35	Complément
36,16	0,03	0,02	0,28	»
42,06	0,06	0,33	0,43	»
47,12	0,03	0,30	0,42	»
59,24	0,05	0,04	0,24	»
75,20	0,06	0,35	0,96	»
84,05	0,03	0,08	0,82	»

La valeur de l'amplitude du champ excitateur est seule commune à tous les barreaux ; les champs magnétisants optima sont différents, donc la valeur des inductions statiques correspondantes.

Les conditions d'une comparaison systématique ne sont pas aussi satisfaisantes que pour les barreaux d'invar, différents seulement par le traitement thermique.

Nos résultats ont surtout un intérêt pratique ; ils montrent la supériorité de l'alliage à 36 o/o (et des invars).

Pour un barreau oscillant librement et pour l'induction statique optima, cet alliage permet d'obtenir la plus grande amplitude.

35. Module statique et module dynamique. — La formule (11) de l'étude théorique (§ 22) :

$$U = \frac{Es}{m} 10^{-6} \frac{df}{dB} \frac{1}{2\alpha\omega_0} \Delta B_1$$

remarquant que : $E = 4N^2l^2\rho$ le barreau vibrant en demi-onde et $2\alpha\omega_0 = 2\pi(\Delta N' + \Delta N'')$ (§ 24) s'écrit :

$$U = \frac{4N^2l^2\rho s}{m} 10^{-6} \frac{df}{dB} \frac{l}{2\pi(\Delta N' + \Delta N'')} \Delta B_1$$

$\mathfrak{M}$ étant la masse du barreau, et l'amplitude A des oscillations de l'extrémité du barreau étant égale à la résonance à $\frac{U}{2\pi N}$ il vient :

$$A = \frac{\mathfrak{M} l}{\pi^2 m} 10^{-6} \frac{df}{dB} \frac{N}{\Delta N' + \Delta N''} \Delta B_1 \text{ formule (23) (§ 27).}$$

Appelons dl_d l'amplitude du cycle dynamique décrit sous l'effet de la variation d'induction dB, c'est-à-dire : $dl_d = A$.

dl_s la variation de longueur en magnétostriction statique d'un barreau de longueur l sous l'effet de la variation d'induction dB.

L'étude statique nous a conduit à :

$$\frac{\Delta l}{l} = 10^{-6} f(B)$$

par suite :

$$\frac{d\Delta l}{l} = 10^{-6} \frac{df}{dB} = \frac{dl_s}{l}$$

car l est dans l'étude statique la variation de longueur sous l'effet de l'induction B d'où :

$$\frac{dl_d}{dB_1} = \frac{\mathfrak{M}}{\pi^2 m} \frac{N}{\Delta N' + \Delta N''} \frac{dl_s}{dB_1}.$$

Cette formule relie la pente $\frac{dl_d}{dB_1}$ du cycle magnétodynamique assimilé à une droite, vu sa petitesse, à la pente $\frac{dl_s}{dB_1}$ de la tangente à la courbe statique de striction-induction au point d'induction B, ou si l'on préfère, le module dynamique $\left(\frac{dB}{dl}\right)_d$ de magnétostriction au module statique $\left(\frac{dB}{dl}\right)_s$.

36. Amplitude dynamique et amplitude statique. — La relation établie au paragraphe précédent :

$$\frac{dl_d}{dB_1} = \frac{\mathfrak{M}}{\pi^2 m} \frac{N}{\Delta N' + \Delta N''} \frac{dl_s}{dB_1}$$

s'écrit :

$$\left(\frac{dl_d}{dl_s}\right)_{dB} = \frac{\mathfrak{M}}{\pi^2 m} \frac{N}{\Delta N' + \Delta N''}.$$

Calculons ce rapport d'après les résultats expérimentaux sur les barreaux d'invar (tableau § 33).

Nous obtenons :

N° des barreaux . . .	II	I	III	IV
$\mathfrak{M}$ en g.	77	79	79,2	78,8
m en g.	23,3	23,5	21,8	22,5
N pps	17 000	16 900	16 700	16 600
$\Delta N' + \Delta N''$ pps . . .	26	30	32	44
Rapport calculé . . .	216	190	189	132

Le rapport $\left(\frac{dl_d}{dl_s}\right)_{dB}$ est de l'*ordre de la centaine*. Comme *m* est de l'ordre de grandeur de la masse effective du barreau, la valeur élevée de ce rapport est due à la faible valeur de l'acuité de résonance qui est proportionnelle à $\Delta N' + \Delta N''$.

Nous retrouvons, dans cet exemple, le résultat pratique du § 33 sur l'avantage de la trempe pour les barreaux d'invar en vue d'obtenir les plus grandes amplitudes.

37. Conclusions de l'étude dynamique. — L'amplitude des vibrations des barreaux géométriquement identiques et oscillant librement est une fonction : de la teneur en nickel, du traitement thermique, de l'induction statique moyenne et de l'amplitude de l'induction sinusoïdale de fréquence égale à celle du barreau.

1° Pour une induction excitatrice d'amplitude constante, l'amplitude des oscillations de tous les barreaux passe par un maximum pour une valeur particulière de l'induction statique.

En fait, les variables pratiques sont les champs excitateurs et magnétisants créant les inductions que nous calculons. Les amplitudes mécaniques, pour un champ excitateur d'amplitude donnée, passent donc par un maximum très accusé pour une valeur optima du champ magnétisant ; cette valeur est pratiquement indépendante du traitement thermique mais varie avec la teneur en nickel.

2° Pour un même barreau, à induction statique constante, les amplitudes des oscillations dépendent de celles de l'induction sinusoïdale excitatrice.

Le rapport de ces amplitudes mécaniques à celles de l'induction décroît très légèrement quand l'amplitude du champ excitateur croît ; pour de faibles amplitudes du champ excitateur, on peut admettre la proportionnalité.

L'invar est l'alliage qui, toutes choses égales d'ailleurs, présente les amplitudes les plus grandes ; ces dernières croissent avec la trempe.

L'invar est bien supérieur au nickel pur, pour un barreau oscillant librement.

3° A la résonance, la pente du cycle magnéto-dynamique est plusieurs centaines de fois celle du cycle magnétostatique.

4° Les différences de traitement thermique pour un même alliage ont une influence négligeable sur les phénomènes de striction statique, alors qu'elles produisent des différences d'effets nettement mesurables dans les phénomènes dynamiques.

5° La masse fictive de notre théorie :

a) à champ magnétisant constant, est indépendante de l'amplitude du champ excitateur ;

b) à champ excitateur d'amplitude constante, est fonction du champ magnétisant ; sa valeur passe par un minimum pour celle du champ magnétisant ou l'amplitude des vibrations passe par un maximum.

38. Application aux générateurs d'ultra-sons. — Les applications de la magnétostriction à la génération des ultra-sons sont bien connues.

Ces générateurs peuvent produire une émission puissante sans différence de potentiel exagérée, pour des fréquences comprises entre 15 000 et 50 000 pps.

A de telles fréquences, la propagation de ces vibrations ultra-sonores dans les liquides et les solides est excellente.

Il a été réalisé de véritables « radars » à ultra-son utilisés aux sondages et à la détection des obstacles sous-marins, ainsi qu'à la recherche des défauts dans les pièces métalliques.

En augmentant le rendement de ces émetteurs, il est possible d'obtenir des émissions plus puissantes ou de réaliser des appareils plus réduits.

Outre les formules issues :

de l'étude statique :

$$\frac{\Delta L}{L} 10^6 = \left(\frac{B}{B_0}\right)^\lambda$$

de l'étude dynamique :

$$m = 10^{-6} \frac{\mathcal{M} l}{\pi^2 A} \frac{N}{\Delta N' + \Delta N''} \frac{df}{dB} \Delta B$$

nous avons mis en évidence :

L'existence d'un champ magnétisant optimum déterminant un maximum très accusé des amplitudes des vitesses, donc des amplitudes mécaniques.

La supériorité de l'invar sur les autres alliages de fer-nickel austénitiques, tout au moins dans le cas d'un faible amortissement.

Le Gérant : G Masson.

DÉPÔT LÉGAL : 1950, 1er TRIMESTRE, N° D'ORDRE 1105, MASSON ET Cie, ÉDITEURS, PARIS
BARNÉOUD FRÈRES ET Cie, IMPRIMEURS (31.0566), LAVAL, N° 2096. — 2-1950.

FONCTION D'ONDE APPROCHÉE A UN PARAMÈTRE POUR L'ÉTAT FONDAMENTAL DES ATOMES A DEUX ÉLECTRONS

Par Ph. PLUVINAGE
Maître de Conférences à la Faculté des Sciences de Strasbourg.

SOMMAIRE. — Pour l'état fondamental des atomes à deux électrons, on construit une fonction d'onde qui fait intervenir la fonction d'onde d'un problème de choc, ne donne pas de singularités dans l'équation de Schrödinger, et permet le calcul de l'énergie avec une précision comparable à celle des fonctions d'ondes à deux paramètres.

§ 1. — Pour un atome à deux électrons, de nombre atomique Z, l'équation de Schrödinger s'écrit, en négligeant dans l'énergie potentielle tout ce qui n'est pas dû aux interactions électrostatiques, et en utilisant les unités atomiques de Hartree :

$$\text{(1)} \qquad H\psi = \left[-\frac{1}{2}(\Delta_1 + \Delta_2) - \frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2} + \frac{1}{r_{12}}\right]\psi = E\psi.$$

r_1 et r_2 sont les distances des deux électrons au noyau supposé fixe, r_{12} leur distance mutuelle, Δ_1 et Δ_2 les opérateurs de Laplace [1].

La fonction propre de l'état fondamental ne dépend que de r_1, r_2 et r_{12}. On ne la connaît pas exactement et pour le calcul de E on a recours à la méthode de Ritz qui consiste d'abord à choisir une fonction φ, comportant un ou plusieurs paramètres et s'écartant vraisemblablement assez peu de ψ. Le ou les paramètres sont ensuite ajustés de façon à rendre minimum l'expression :

$$\text{(2)} \qquad E' = \frac{\int \varphi H \varphi d\tau}{\int \varphi^2 d\tau}.$$

Le minimum E'_m est une valeur approchée par excès de E ; la fonction exacte ψ donnerait le minimum absolu de E'.

La fonction d'onde de première approximation généralement utilisée a été jusqu'ici :

(3) $$\varphi_e = e^{-(Z-\sigma)(r_1+r_2)}.$$

Elle comporte le seul paramètre σ et son sens physique est simple ; chaque électron se meut dans le champ d'un noyau fictif de charge $(Z-\sigma)\varepsilon$, la diminution de la charge réelle $Z\varepsilon$ provenant de la présence de l'autre électron. Cette « fonction d'écran » φ_e rend E' minimum pour $\sigma = \frac{5}{16}$ et la valeur de E'_m est :

(4) $$E'_m = -\left(Z - \frac{5}{16}\right)^2.$$

L'écart avec les valeurs expérimentales de E n'est pas très grand. On compare généralement l'énergie d'ionisation calculée avec la valeur mesurée. Rappelons que si l'atome à deux électrons s'ionise il devient analogue à un atome d'hydrogène ; son noyau portant la charge $Z\varepsilon$, l'énergie de l'état fondamental est $-\frac{Z^2}{2}$. D'où en unités atomiques, la valeur de l'énergie d'ionisation :

(5) $$E'_i = -E'_m - \frac{Z^2}{2}.$$

On trouve en particulier avec la valeur (4) de E'_m :

(6) $$E'_i = \frac{Z^2}{2} - \frac{5}{8}Z + 0{,}0976.$$

Ainsi pour l'hélium on a $E'_i = 0{,}8476$ ou 1,695 unités Rydberg [1], au lieu de la valeur mesurée 1,80727 Rydberg.

Quand on cherche une meilleure approximation, nécessaire pour beaucoup de calculs, il faut trouver d'abord une forme mieux appropriée que (3) pour la fonction φ. Jusqu'ici on n'a pas trouvé d'autre fonction à un paramètre permettant d'augmenter la précision du calcul. Eckhart [2] par exemple combine deux fonctions d'onde d'atome à un électron, avec, pour chacune, un paramètre d'écran σ. Hylleraas [3] conserve un paramètre d'écran, et détermine les coefficients d'un développement en série. La valeur d'Eckhart pour E'_m est de — 5,751 Rydberg et celle d'Hylleraas — 5,779 dans la deuxième approximation. Il en résulte pour les énergies d'ionisation les valeurs 1,751 et 1,779, soit en volts 23,877 et 23,920.

(1) L'avantage de l'unité Rydberg est qu'on peut substituer pour chaque atome la valeur 109 737 $(1 - m/M)$ cm^{-1} où m désigne la masse de l'électron, M celle du noyau et qu'on tient compte ainsi en première approximation de l'entraînement du noyau.

§ 2. — Je me propose de montrer qu'on peut trouver une fonction à un seul paramètre donnant une précision légèrement supérieure à celle d'Eckhart.

Je remarque d'abord que la fonction φ_e et les fonctions analogues donnent des densités d'énergie infinies pour $r_1 = 0$ par exemple. On vérifie en effet que dans $\varphi H \varphi$ il subsiste des termes en $\frac{1}{r_1}$, $\frac{1}{r_2}$ et $\frac{1}{r_{12}}$. La remarque vaut pour tous les ordres d'approximation quand on utilise de telles fonctions. Pour la vraie fonction, $\psi H \psi$ ne doit pas présenter des anomalies semblables. On ne peut donc espérer se rapprocher ainsi de ψ qu'en moyenne, c'est-à-dire de façon que $\int (\varphi - \psi)^2 d\tau$ tende vers o. Il est cependant possible de construire une fonction φ évitant cette difficulté, et pouvant peut-être ainsi fournir un point de départ pour le calcul rigoureux de ψ.

En utilisant les variables $r_1 r_2 r_{12}$ employées par Hylleraas, le hamiltonien de (1) devient :

$$H = -\frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2}{\partial r_1^2} + \frac{2}{r_1}\frac{\partial}{\partial r_1} + \frac{\partial^2}{\partial r_2^2} + \frac{2}{r_2}\frac{\partial}{\partial r_2} + \frac{2\partial^2}{\partial r_{12}^2} + \frac{4}{r_{12}}\frac{\partial}{\partial r_{12}} + \frac{r_1^2 - r_2^2 + r_{12}^2}{r_1 r_{12}}\frac{\partial^2}{\partial r_1 \partial r_{12}} + \frac{r_2^2 - r_1^2 + r_{12}^2}{r_2 r_{12}}\frac{\partial^2}{\partial r_2 \partial r_{12}}\right) - \frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2} + \frac{1}{r_{12}}.$$

Considérons le hamiltonien approchée :

$$(7) \quad H' = -\frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2}{\partial r_1^2} + \frac{2}{r_1}\frac{\partial}{\partial r_1} + \frac{\partial^2}{\partial r_2^2} + \frac{2}{r_2}\frac{\partial}{\partial r_2} + \frac{2\partial^2}{\partial r_{12}^2} + \frac{4}{r_{12}}\frac{\partial}{\partial r_{12}}\right) - \frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2} + \frac{1}{r_{12}}.$$

Pour une fonction pourvue de dérivées secondes continues, la différence $H\varphi - H'\varphi$ est finie et continue. En effet le module du facteur

$$B_1 = \frac{r_1^2 - r_2^2 + r_{12}^2}{r_1 r_{12}}$$

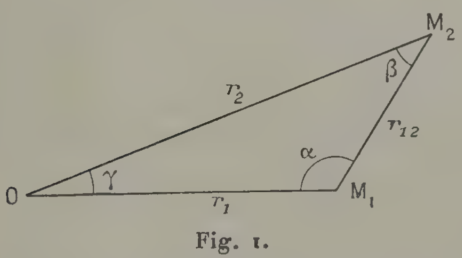


Fig. 1.

par exemple, est toujours compris entre o et 2, car en désignant par α, β, γ les angles du triangle formé par le noyau et les électrons (fig. 1) :

$$B_1 = 2 \cos \alpha.$$

L'équation :

$$H'\varphi = \lambda\varphi$$

admet pour fonctions propres ne dépendant que de $r_1 r_2$ et r_{12} :

(8) $$\varphi = F_{n00}(r_1)F_{n'00}(r_2)u_k(r_{12})$$

F_{n00} étant une fonction propre de l'état nS de l'atome d'hydrogène rapporté à des coordonnées sphériques ; u_k vérifiant :

(9) $$-\left(\frac{d^2u}{dr_{12}^2} + \frac{2}{r_{12}}\frac{du}{dr_{12}} - \frac{1}{r_{12}}u\right) = k^2u.$$

(9) est l'équation d'un problème de choc, et ceci nous permet de comprendre le sens physique de l'approximation : l'interaction des électrons est traitée comme si le noyau n'existait pas.

La valeur propre correspondant à la fonction (8) est :

$$\lambda_{nn'k} = -\frac{Z^2}{2n^2} - \frac{Z^2}{2n'^2} + k^2.$$

Le spectre est continu, puisque la constante k peut prendre toutes valeurs réelles ou imaginaires sous réserve que la condition de normabilité soit satisfaite.

Bornons-nous ici à envisager les fonctions voisines de celle de l'état fondamental, dépendant du seul paramètre k que je ferai varier ensuite pour obtenir le minimum de E' :

(10) $$\varphi = e^{-Z(r_1+r_2)}u_k(r_{12}).$$

Ces fonctions appartiennent aux valeurs propres :

$$\lambda_{00k} = -Z^2 + k^2.$$

L'intégrale de normation est :

(11) $$N[\varphi] = \int \varphi^2 d\tau = \int e^{-2Z(r_1+r_2)}u_k^2(r_{12})d\tau.$$

Elle fait intervenir la fonction $v = u_k^2$ dont je vais étudier d'abord les propriétés.

§ 3. — u_k solution de (11), sans singularités pour $r_{12} = 0$, a l'expression connue [1] :

$$u_k = e^{-ikr_{12}}G\left(1 + \frac{1}{2ik}, 2, 2ikr_{12}\right),$$

G étant la fonction hypergéométrique dégénérée définie par :

$$G(\alpha, \beta, x) = 1 + \frac{\alpha}{\beta}\frac{x}{1!} + \frac{\alpha(\alpha+1)}{\beta(\beta+1)}\frac{x^2}{2!} + \dots$$

[1] Pour $k^2 < 0$ il suffit de remplacer ik par k.

On sait que, malgré les apparences, u_k est toujours une fonction réelle en sorte que :

$$v = G\left(1 + \frac{1}{2ik}, 2, 2ikr_{12}\right) G\left(1 - \frac{1}{2ik}, 2, -2ikr_{12}\right).$$

Mais cette expression ne se prête guère aux calculs numériques. Il est malaisé par exemple d'évaluer les coefficients du développement en série :

$$(12) \qquad v = \sum_{n=0}^{\infty} a_n \frac{r_{12}^n}{n!}.$$

Notons cependant les valeurs $a_0 = 1$ et $a_1 = 1$.

Je vais montrer que v satisfait à une équation différentielle linéaire du troisième ordre, permettant un calcul facile des a_n.

Multiplions les deux membres de (9) par u et remplaçons u^2 par v. Il vient :

$$-uu'' - \frac{v'}{r_{12}} + \frac{v}{r_{12}} = k^2 v.$$

De même en multipliant par u' :

$$-\frac{1}{2}\frac{d}{dr_{12}}(u'^2) - \frac{2}{r_{12}} u'^2 + \frac{1}{2r_{12}} v' = \frac{k^2}{2} v'.$$

Eliminons uu'' et u'^2 qui sont reliés par l'équation :

$$v'' = 2u'^2 + 2uu''.$$

On trouve :

$$(13) \qquad r_{12}^2 v''' + 6r_{12}v'' + 2(3 - 2r_{12} + 2k^2 r_{12}^2)v' - 2(3 - 4k^2 r_{12})v = 0.$$

Si nous admettons la forme (12) pour la solution, nous avons entre les coefficients la relation de récurrence :

$$(14) \qquad (n+1)(n+2)a_n = 2(2n+1)a_{n-1} - 4n(n-1)k^2 a_{n-2}$$

qui permet de calculer les a_n en fonction de $a_0 = 1$ et $a_1 = 1$. Nous avons ainsi trouvé la seule solution de (13) régulière à l'origine et pour laquelle $v(0) = 1$ et $v'(0) = 1$. On note de plus que dans (14) k intervient seulement par son carré. Je poserai $k^2 = \mu$. D'ou :

$$(14\ bis) \qquad a_n = \frac{2(2n+1)}{(n+1)(n+2)} a_{n-1} - \frac{4n(n-1)}{(n+1)(n+2)} \mu a_{n-2}.$$

Pour calculer l'intégrale (11) passons, comme Hylleraas, aux variables :

$$r_1 + r_2 = s,$$
$$r_1 - r_2 = t,$$
$$r_{12}.$$

L'élément de volume devient :

$$d\tau = \pi^2(s^2 - t^2) r_{12} ds dt dr_{12}.$$

Quand l'expression à intégrer est fonction paire de t, il suffit pour calculer l'intégrale de doubler la valeur obtenue sur la moitié du domaine; les variations sont donc limitées comme suit :

$$0 \leqslant t \leqslant r_{12}, \qquad 0 \leqslant r_{12} \leqslant s, \qquad 0 < s.$$

Et l'on a pour (11) :

$$N[\varphi] = 2\pi^2 \int_0^\infty ds \int_0^s dr_{12} \int_0^{r_{12}} dt (s^2 - t^2) r_{12} e^{-2Zs} v.$$

Une suite d'intégrations simples, au cours desquelles on suppose d'ailleurs la fonction φ normable aboutit à :

$$\frac{N[\varphi]}{2\pi^2} = \frac{1}{2Z} \int_0^\infty \left(\frac{2}{3} s^2 + \frac{s}{Z} + \frac{1}{2Z^2} \right) s^2 e^{-2Zs} v(s) ds. \tag{15}$$

Substituons maintenant à $v(s)$ son développement (12) et appliquons la formule :

$$\int_0^\infty s^n e^{-2Zs} ds = \frac{n!}{(2Z)^{n+1}}.$$

Nous obtenons le développement :

$$\frac{Z}{\pi^2} N[\varphi] = \sum_{n=0}^{\infty} \alpha_n \tag{16}$$

avec :

$$\alpha_n = \frac{(n+1)(n+2)(n+4)(n+6)}{(2Z)^{n+5}} a_n.$$

Les a_n étant reliés par l'équation (14 *bis*), les α_n peuvent se calculer aussi par récurrence. On trouve :

$$\alpha_n = \frac{1}{Z} \frac{(n+4)(n+6)(2n+1)}{n(n+1)(n+3)(n+5)} \alpha_{n-1} - \frac{\mu}{Z^2} \frac{n+6}{n+2} \alpha_{n-2}. \tag{17}$$

Les valeurs pour $n = 0$ et $n = 1$ sont :

$$\alpha_0 = \frac{3}{2Z^5} \qquad \text{et} \qquad \alpha_1 = \frac{105}{32Z^6}.$$

La relation (17) montre en outre que la fonction (10) n'est pas normable pour :

$$\mu \leqslant -Z^2. \tag{18}$$

En effet le second terme de (17) tend vers $-\frac{\mu}{Z^2}\alpha_{n-2}$ par valeurs supérieures quand n augmente indéfiniment.

§ 4. — Je vais chercher maintenant la valeur de μ, qui rend minimum l'expression E'. Je substitue la fonction (10) dans l'expression (2) en utilisant les deuxièmes variables d'Hylleraas. En premier lieu l'opérateur H appliqué à φ donne :

$$H\varphi = (-Z^2 + \mu)\varphi + \frac{Z}{2}\frac{4s(r_{12}^2 - t^2)}{(s^2 - t^2)r_{12}} e^{-Zs}\frac{du}{dr_{12}}.$$

Posons $A = \frac{4s(r_{12}^2 - t^2)}{(s^2 - t^2)r_{12}}$ et multiplions par φ :

$$\varphi H\varphi = (-Z^2 + \mu)\varphi^2 + \frac{Z}{2} Ae^{-2Zs}u\frac{du}{dr_{12}}.$$

On en tire :

$$E' = -Z^2 + \mu + \frac{Z}{2}\frac{\int Ae^{-2Zs}u\frac{du}{dr_{12}}d\tau}{N[\varphi]}.$$

Pour l'intégrale qui figure au numérateur la marche du calcul est la même que pour $N[\varphi]$. On aboutit à :

$$\frac{1}{2\pi^2}\int Ae^{-2Zs}u\frac{du}{dr_{12}}d\tau = 2\int_0^\infty\left(\frac{2}{3}s^2 - \frac{s}{Z} - \frac{1}{2Z^2}\right)s^2e^{-2Zs}v(s)ds.$$

Cette intégrale se calcule comme l'intégrale (16) et a pour expression :

$$2\sum_{n=1}\beta_n$$

avec $\beta_n = \frac{n(n+1)(n+2)(n+4)}{(2Z)^{n+5}}a_n$. On a une relation de récurrence analogue à (18) :

$$\beta_n = \frac{1}{Z}\frac{(n+4)(2n+1)}{(n-1)(n+1)(n+3)}\beta_{n-1} - \frac{\mu}{Z^2}\frac{n(n+4)}{(n-2)(n+2)}\beta_{n-2}.$$

Les premières valeurs sont $\beta_0 = 0$ et $\beta_1 = \frac{15}{32Z^6}$.

Nous avons finalement pour E' les expressions équivalentes :

$$E' = -Z^2 + \mu + 2Z^2\frac{\int_0^\infty\left(\frac{2}{3}s^2 - \frac{s}{Z} - \frac{1}{2Z^2}\right)s^2e^{-2Zs}v(s)ds}{\int_0^\infty\left(\frac{2}{3}s^2 + \frac{s}{Z} + \frac{1}{2Z^2}\right)s^2e^{-2Zs}v(s)ds}$$

$$E' = -Z^2 + \mu + 2Z^2\frac{\Sigma\beta_n}{\Sigma\alpha_n}.$$

J'ai calculé pour Z = 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 la fonction $E'(\mu)$ et déterminé la valeur de μ pendant E' minimum. Puis j'ai confronté l'énergie de l'état fondamental calculée ainsi avec la valeur (6). Ensuite j'ai

calculé les énergies d'ionisation I données par les deux procédés et je les ai comparées aux valeurs expérimentales collectées par Ch. E. Moore [4], et publiées en 1948. Les résultats sont consignés dans le tableau suivant :

	Z	k_m	$E'(k_m)$ (1)	$E'(\sigma_m)$ (1)	$I(\sigma_m)$ (2)	$I(k_m)$ (2)	$I_{obs.}$ (2)	$I_{obs.} - I(k_m)$ (2)
He I	2	0,41	— 5,756	— 5,695	23,053	23,883	24,580	0,697
Li II	3	0,57	— 14,510	— 14,445	74,071	74,945	75,619	0,674
Be III	4	0,70	— 27,262	— 27,195	152,27	153,18	153,850	0,67
B IV	5	0,80	— 44,013	— 47,945	257,68	258,61	259,298	0,69
C V	6	0,89	— 64,763	— 64,695	390,31	391,24	391,986	0,75
N VI	7	0,97	— 89,514	— 89,945	550,12	551,06	551,925	0,87
O VII	8	1,04	— 118,264	— 118,195	737,14	738,08	739,114	1,03
F VIII	9	1,11	— 151,014	— 150,945	951,38	952,32	953,60	1,28

(1) Unités Rydberg.
(2) Volts.

Nous pouvons faire les remarques suivantes :

1. Le paramètre $\mu_m = k_m^2$ d'où l'on a déduit k_m varie en fonction de Z suivant une loi sensiblement linéaire, représentée presque exactement par :

$$\mu_m = 0,15(Z - 1).$$

2. La différence $E'(\sigma_m) - E'(k_m)$ part de la valeur 0,061 pour $Z = 2$, augmente un peu au début puis de plus en plus lentement jusqu'à la valeur 0,069 pour $Z = 9$. La précision relative sur le calcul de E est donc d'autant moins améliorée que Z est plus grand.

3. Corrélativement, l'écart avec la valeur expérimentale, qui passe d'abord, pour une cause à trouver par un minimum faiblement accusé, augmente assez rapidement avec Z.

BIBLIOGRAPHIE

[1] Bethe. — *Handbuch der Physik*, [1], **24**, 324.
[2] Eckhart. — *Phys. Rev.*, 1930, **36**, 878.
[3] Hylleraas. — *Zeit. f. Physik*, 1929, **54**, 347.
[4] Ch. E. Moore. — *Atomic Energy Levels*, Circ. 467 du Nat. Bur. of St., 1948.

L'ANISOTROPIE MOLÉCULAIRE DU POUVOIR ROTATOIRE NATUREL : ÉTUDE THÉORIQUE ET EXPÉRIMENTALE

Par MAURICE LÉVY

Attaché de Recherches au C. N. R. S.

> « Ceux qui aiment à pousser le détail des sciences méprisent les recherches abstraites et générales, et ceux qui approfondissent les principes entrent rarement dans les particularités. Pour moy, j'estime également l'un et l'autre... »
>
> LEIBNIZ.
>
> (*Lettre à Foucher*, 1692.)

SOMMAIRE. — L'objet du présent travail, qui se divise en trois parties, est l'étude de l'anisotropie moléculaire du pouvoir rotatoire naturel, par l'intermédiaire des effets d'orientation produits par un champ extérieur.

I. — La première partie traite de la théorie générale de l'anisotropie moléculaire de la rotation naturelle, établie sur la base de la théorie quantique du pouvoir rotatoire. On étudie notamment les propriétés de la rotation produite par une molécule individuelle, la forme d'une surface de gyration qui lui est liée, et l'on discute des différentes applications au moyen du modèle de Kuhn, traité sous forme quantique.

On examine ensuite, du point de vue théorique, l'action d'un champ électrique ou magnétique sur le pouvoir rotatoire d'un milieu isotrope : d'abord l'action d'un champ électrique sur la rotation des molécules non polaires, puis celle d'un champ électrique ou magnétiqne longitudinal ou transversal sur l'activité optique des molécules polaires ou paramagnétiques. La théorie prévoit, en particulier, une variation de l'effet avec l'azimut de la vibration incidente. La discussion de l'ordre de grandeur des effets que l'on peut attendre montre qu'il est difficile d'observer ceux-ci à la température ordinaire, sauf dans des milieux à structure très particulière, mais qu'aux très basses températures, les effets peuvent atteindre la saturation.

II. — La deuxième partie rend compte des trois groupes d'expériences qui ont été réalisées pour mettre en évidence l'action d'un champ extérieur sur la rotation naturelle.

1° On étudie d'abord l'action du champ magnétique sur le pouvoir rotatoire de l'oléate de cholestéryle qui présente, à l'état mésomorphe, une phase cholestérique atténuée coexistant avec la phase smectique. Un champ magnétique longitudinal augmente le pouvoir rotatoire, et cette variation croît avec le champ de façon approximativement parabolique. La rotation magnétique proprement dite obéit à la loi de Verdet à l'état liquide ; il n'en est plus de même à l'état cholestérique. L'ellipticité

diminue faiblement sous l'action d'un champ longitudinal élevé. — Une variation du pouvoir rotatoire et de l'ellipticité sous l'action du champ transversal est également observée. Elle dépend de l'angle α qui fait la vibration incidente avec la direction des lignes de force.

2° On décrit ensuite les expériences effectuées aux très basses températures sur l'action du champ magnétique sur la rotation naturelle du sulfate de nickel hexahydraté. Celle-ci est modifiée par le champ entre 1,36 et 20°3 K ; le pouvoir rotatoire augmente en valeur absolue pour les raies jaune et verte du mercure, et diminue pour la raie indigo. Dans tous les cas, la valeur absolue de l'effet passe par un maximum pour une certaine valeur du champ, puis décroît dans les champs élevés. On observe également une action du champ transversal, qui varie avec l'orientation de la vibration incidente de la même façon que pour l'oléate de cholestéryle.

3° On rend compte enfin d'un troisième groupe d'expériences, relatif à l'action du champ électrique sur le pouvoir rotatoire du sel de Seignette cristallisé dans le domaine « ferro-électrique ». En l'absence de champ électrique, on observe une forte dépendance entre la rotation naturelle et la température, entre les deux points de Curie. Cette variation s'accompagne de l'apparition d'une ellipticité dans la lumière transmise, qui s'annule pratiquement pour certains azimuts de la vibration incidente. De même, un champ électrique statique ou périodiquement interrompu modifie fortement le pouvoir rotatoire. Cette modification dépend de la température et du temps de charge. Pour des valeurs de ces variables convenablement choisies, elle atteint la saturation complète.

III. — La troisième partie sera publiée ultérieurement.

INTRODUCTION

1. Position du problème et définitions. — On sait que le pouvoir rotatoire naturel se présente sous deux formes (1) : certains cristaux isotropes, uniaxes et biaxes sont optiquement actifs, mais perdent cette propriété en solution. Leur activité optique tient à la dissymétrie (2) de leur édifice cristallin. D'autres cristaux optiquement actifs conservent la propriété en solution. Par ailleurs, des milliers de substances amorphes sont douées, à l'état liquide ou en solution, de pouvoir rotatoire : leur activité optique tient à la dissymétrie de leur édifice moléculaire. On distingue donc « le pouvoir rotatoire de structure » et le « pouvoir rotatoire moléculaire ».

Nous appelons « anisotropie moléculaire du pouvoir rotatoire naturel » la propriété suivante : la rotation naturelle d'une molécule individuelle varie avec l'orientation de celle-ci par rapport au trièdre

(1) Pour toutes les définitions et généralités concernant le pouvoir rotatoire naturel, nous renverrons le lecteur aux traités généraux de Bruhat [**14**] et de M. J. P. Mathieu [**62**].

(2) Nous employons ce mot au sens de Pasteur : absence de centre et de plan de symétrie.

de propagation [1]. On ne mesure en solution que le pouvoir rotatoire moyen des molécules orientées dans toutes les directions de l'espace. Dans un cristal, quand un pouvoir rotatoire de structure ne s'y ajoute pas, la rotation observée résulte de la composition des différentes orientations des molécules formant la cellule unité. Les rotations mesurées sont donc des « rotations apparentes », la rotation vraie de la molécule étant demeurée jusqu'ici inaccessible à l'expérience. Nous ne pouvons mieux faire, pour caractériser la situation, que citer M. Longchambon, qui écrit dans sa thèse [51] : « On admet généralement que le pouvoir rotatoire de la molécule est variable avec la direction ; cette hypothèse est sans fondement expérimental; la meilleure preuve serait sans doute l'exemple du sucre cristallisé, mais il est aussi logique d'admettre que la variation constatée est le fait de la structure. Or il est d'un intérêt capital de connaître, si elle existe, la variation du pouvoir rotatoire de la molécule, car on pourrait alors contrôler bien des hypothèses faites sur le mécanisme du pouvoir rotatoire et la structure de la molécule. Mais les mesures actuellement exécutées sur les liquides ne nous donnent qu'une moyenne du pouvoir rotatoire dont il est impossible de rien tirer ; c'est ainsi qu'elle n'a pu servir de mesure au degré de dissymétrie de la molécule. Celles effectuées sur des solutions sont encore moins utilisables ; c'est qu'en effet, la valeur trouvée n'est plus en général le fait de la molécule elle-même mais bien de l'ensemble solvant-corps actif. Sans nier l'intérêt de ces mesures en tant que renseignements d'identification, on peut dire qu'elles ne peuvent conduire à la solution du problème fondamental : la connaissance du pouvoir rotatoire vrai et sa variation en fonction de la direction. »

2. Historique. — La notion d'anisotropie de la rotation naturelle ne s'est imposée qu'assez lentement à l'esprit des physiciens, en même temps d'ailleurs que celle, plus générale, d'orientation moléculaire. En 1864, Briot [13] émet l'hypothèse que l'action d'un cristal dans des directions de propagation de la lumière inclinées sur un axe optique résulte de la simple superposition de sa biréfringence et de son pouvoir rotatoire, c'est-à-dire que la rotation naturelle ne varie pas avec l'orientation de la direction de propagation. Gouy [30], qui construit sur cette hypothèse une théorie bien connue, n'admet pas autre chose. Les écarts à la théorie de Gouy que l'on observa rapidement, dans le quartz par exemple, conduisent Voigt [85] à introduire une anisotropie de la rotation naturelle, mais celle-ci reste macrosco-

(1) Nous appelons « trièdre de propagation » le trièdre formé par l'induction électrique $\overrightarrow{D}$, l'induction magnétique $\overrightarrow{B}$ et la normale au plan d'onde $\overrightarrow{n}$ pris dans cet ordre.

pique : c'est une propriété de l'ensemble du cristal, attribuable à sa structure plutôt qu'à celle des molécules composantes. Plus nettement encore, les expériences de Pocklington [72] et Dufet [23] sur les cristaux biaxes, qui mettent directement en évidence l'anisotropie « macroscopique » de la rotation naturelle, amènent Chipart [17] à introduire la définition d'une surface de gyration. Celle-ci s'obtient en portant sur chaque direction à partir d'un point quelconque du cristal, une grandeur égale à $\frac{1}{\sqrt{\rho}}$ (ρ étant la rotation naturelle) ; mais cette propriété reste liée à l'ensemble du cristal. Il faut attendre la théorie de l'orientation moléculaire de Langevin [44] pour que les notions très simples qu'elle introduit pénètrent l'ensemble de la physique moléculaire. Ce sont alors les travaux capitaux de MM. Born et de Mallemann qui mettent nettement en évidence la notion d'anisotropie moléculaire de la rotation naturelle. Cette propriété est implicitement contenue dans la théorie de M. Born [10] qui, après avoir calculé la rotation naturelle d'une molécule individuelle, effectue une moyenne étendue à toutes les directions de l'espace, afin de pouvoir comparer le résultat avec les mesures expérimentales. Elle est peut-être plus nettement mise en valeur dans la théorie de M. de Mallemann [54], qui s'est laissé guider entièrement par la théorie de Langevin. M. de Mallemann a d'ailleurs eu le mérite d'étudier complètement par le calcul la superposition de la rotation naturelle et d'une biréfringence accidentelle, compte tenu de l'anisotropie de la molécule.

Depuis, M. Rosenfeld [75], qui a transposé en théorie quantique la théorie de M. Born, et M. Kirkwood [36], qui s'est efforcé d'exprimer la formule de M. Rosenfeld en fonction des polarisabilités des groupes composant la molécule, on fait usage de moyennes, admettant donc implicitement la notion d'anisotropie moléculaire de la rotation naturelle.

Les travaux expérimentaux destinés à mettre en évidence une telle anisotropie n'ont pas été très heureux en général. Nous passerons en revue les tentatives qui, à notre connaissance, ont été faites [1], et les indications qu'on peut en tirer quant à la question qui nous occupe.

La première tentative expérimentale paraît être due à Faraday [25], qui rechercha, sans succès d'ailleurs, si la rotation magnétique des corps doués de pouvoir rotatoire naturel pouvait être dissymétrique

[1] Il est souvent difficile de prendre connaissance des tentatives n'ayant pas abouti à des résultats positifs. Celles-ci, dont la connaissance serait pourtant bien utile à qui désire reprendre la question, ne sont généralement pas mentionnées dans les publications. Les essais effectués par MM. J. Becquerel et R. de Mallemann nous ont été signalés par les auteurs eux-mêmes.

pour des valeurs égales et opposées au champ. Par la suite, Voigt [86] ayant montré qu'un tel phénomène ne pouvait être mis en évidence que pour des corps à forte rotation naturelle, Vieth [84] observa cette dissymétrie pour une substance mésomorphe cholestérique : l'anisal-amino-méthylcinnamate d'éthyle. Ce résultat, sur lequel nous aurons l'occasion de revenir, présente certains caractères discutables ; il traduit d'ailleurs une action du champ magnétique sur la structure cholestérique et non sur la rotation moléculaire.

M. J. Becquerel effectua ensuite, vers 1908, une tentative sur le cinabre, lequel a l'avantage de posséder simultanément un gros pouvoir rotatoire naturel et une forte rotation diamagnétique. Cette tentative ne fut pas davantage couronnée de succès.

M. de Mallemann ne fut pas plus heureux en soumettant un liquide optiquement actif à l'action d'un champ électrique longitudinal [54]. Par contre, l'étude expérimentale en champ électrique *transversal* de la superposition de la biréfringence électrique et de la rotation naturelle a montré, pour la carvone, dont la biréfringence électrique est très forte, des écarts systématiques à la théorie de Gouy, lesquels ne peuvent être attribués qu'à l'orientation moléculaire, puisqu'il s'agit d'un liquide. Ces écarts sont cependant assez faibles et peu supérieurs aux erreurs expérimentales.

Plus récemment, MM. Kunz et Babcock [42] ont cru pouvoir annoncer une action du champ électrique transversal sur la rotation naturelle du 2-1 menthyl-3-nitrohydrogène phtalate, mais ces résultats ont été démentis par la suite [43], l'effet observé paraissant dû principalement au dichroïsme électrique produit par des particules en suspension dans le liquide étudié.

En ce qui concerne les résultats obtenus par M. Longchambon sur les cristaux biaxes, une variation de la rotation naturelle avec la direction d'observation est particulièrement nette. D'une part, le pouvoir rotatoire de certains cristaux est différent le long des deux axes optiques ; d'autre part, la rotation cristalline observée est très différente de la rotation moléculaire en solution rapportée au même poids de matière. Mais il est impossible de séparer, dans ce cas, l'effet de la structure cristalline de celui de la dissymétrie moléculaire. Pour le sucre cristallisé, par exemple, la maille cristalline comporte 4 molécules, et il n'est pas douteux qu'un pouvoir rotatoire de structure se superpose au pouvoir rotatoire individuel de chaque molécule. Il en est de même des autres cristaux étudiés par M. Longchambon : celui-ci a cru trouver une exception dans le rhodio-trioxalate de potassium [52]. Se basant sur le fait que la symétrie D_3 du cristal est identique à la symétrie moléculaire, déduite de la configuration connue des complexes de Werner, il a cru pouvoir en conclure que les molécules du cristal sont orientées parallèlement les unes aux autres. Une comparaison avec les mesures à l'état liquide aurait

montré alors directement l'existence de l'anisotropie de la rotation naturelle. Mais ces conclusions ne paraissent pas valables. La structure des molécules à l'intérieur du cristal n'est certainement pas la même qu'en solution, en raison des déformations produites par les forces intermoléculaires. Ceci est confirmé par l'analyse récente de ce complexe aux rayons X, qui attribue à la maille cristalline 3 molécules, ce qui paraît confirmer l'existence d'un pouvoir rotatoire de structure. Seul peut-être de tous les cristaux étudiés par M. Longchambon, l'acide tartrique peut, comme nous le verrons, apporter une confirmation intéressante à l'hypothèse de l'anisotropie de la rotation moléculaire.

Il nous reste à dire un mot de la question de la rotation naturelle des liquides polaires et de l'action d'un solvant polaire sur le pouvoir rotatoire naturel d'un liquide. Les expériences de MM. Rule [76] et McLean [67] sur l'action d'un solvant polaire, puis celles de M. Betti [8] sur l'effet produit par la substitution d'un groupe polaire dans la molécule active, ont montré l'existence d'une variation de la rotation naturelle proportionnelle au carré du moment permanent. Ce phénomène paraît être la conséquence d'une déformation des molécules sous l'action du champ « semi-cristallin » produit par les molécules voisines [1, 21], et non d'une action d'orientation sous l'influence de ce champ, laquelle, en moyenne, semble devoir s'annuler. C'est bien cette idée qui a guidé la théorie de MM. Beckmann et Cohen [2], qui paraît être en accord satisfaisant avec l'expérience.

En résumé, si l'existence d'une anisotropie moléculaire de la rotation naturelle paraît très vraisemblable, les preuves expérimentales en sont à peu près nulles. Les difficultés auxquelles se heurte l'étude expérimentale tiennent, d'une part, à la petitesse des effets susceptibles d'être observés, d'autre part à la complexité des phénomènes qui se superposent. Il nous faut discuter maintenant des moyens que l'on peut utiliser pour prouver l'existence de cette anisotropie et les résultats que l'on peut en espérer.

3. Possibilités d'étude expérimentale. — Deux moyens s'offrent à nous : effectuer une comparaison des pouvoirs rotatoires moléculaire et cristallin dans certains cas favorables ; introduire une direction privilégiée dans le milieu considéré par l'application d'un champ magnétique ou électrique.

a) *Comparaison entre le pouvoir rotatoire moléculaire et le pouvoir rotatoire cristallin.* — Cette opération n'est possible que sous certaines conditions :

— Il faut se limiter à la contribution d'une seule bande d'absorption, car la superposition de plusieurs bandes compliquerait notablement le problème. Il est donc nécessaire, ou bien de séparer la contribution des diverses bandes actives comme l'ont fait MM. Kuhn et Braun pour l'α-azidopropionate de méthyle et MM. J. P. Mathieu

et M. Ronayette pour le camphre cyané, ou bien de choisir une substance où une seule bande est active.

— Il faut que les dispersions rotatoires à l'état liquide et à l'état cristallin aient été étudiées en détail, de façon à pouvoir calculer avec une précision convenable les forces rotatoires.

— Il faut que la structure cristalline soit telle qu'aucun pouvoir rotatoire de structure ne se superpose à la rotation moléculaire. Seul, l'acide tartrique nous a paru satisfaire à toutes ces conditions. Cette question présente une grande importance historique par l'ensemble des recherches qu'elle a suscitées et des problèmes physico-chimiques qu'elle a posés ; nous l'étudierons en détail dans un article qui sera publié ultérieurement ([1]).

b) *Introduction d'une orientation privilégiée par action d'un champ électrique ou magnétique.* — C'est le seul moyen direct de mettre en évidence le phénomène qui nous occupe. Nous étudierons au chapitre II le problème théorique qu'il pose en général : nous montrerons que les effets qui peuvent exister sont si petits à la température ordinaire pour des milieux à structure normale (liquides ou cristaux) qu'il faut renoncer à les observer. C'est ce qui explique les échecs répétés auxquels toutes les tentatives dans ce sens ont abouti. Il est donc nécessaire, ou bien de s'adresser à des milieux à structure anormale (colloïdes ou substances mésomorphes), ou bien de se placer aux très basses températures, où l'action d'orientation par le champ extérieur est plus efficace en raison de la très forte diminution de l'agitation thermique.

4. **Division de ce travail.** — Nous nous sommes trouvé dans l'obligation de rechercher systématiquement des conditions expérimentales particulièrement favorables qui puissent donner des résultats positifs. Cette obligation a rendu difficile l'intégration des résultats expérimentaux, fatalement plus compliqués, dans le cadre de la théorie générale. Ceci justifie le plan de ce travail :

1° Dans une première partie, intitulée « Etude générale », nous examinons le problème théorique de l'anisotropie de la rotation naturelle et la théorie générale de l'action d'un champ polarisant sur la rotation naturelle d'un milieu isotrope.

2° Dans une deuxième partie, intitulée : « Etude expérimentale », nous exposons les résultats des trois groupes d'expériences que nous avons réalisées pour montrer l'action du champ électrique ou magnétique sur la rotation naturelle.

3° Enfin, dans une troisième partie, intitulée : « Discussion théorique des résultats expérimentaux », nous nous efforçons d'analyser et d'interpréter les résultats de la deuxième partie en séparant, dans la mesure du possible, les différents effets qui y concourent.

([1]) Cf. M. Lévy, *C. R. Acad. Sc.*, 1949, **229**, 419.

PREMIÈRE PARTIE

ÉTUDE GÉNÉRALE

CHAPITRE PREMIER

Etude théorique de l'anisotropie moléculaire du pouvoir rotatoire naturel.

I. — Rappel de certains résultats de la théorie du pouvoir rotatoire.

Nous ne développerons pas ici un exposé des théories du pouvoir rotatoire naturel. Le lecteur pourra se reporter, pour tous les détails, au livre de M. J. P. Mathieu [62]. Nous nous contenterons donc de rappeler les résultats dont nous ferons usage par la suite.

1. Théorie quantique de l'activité optique [75]. — La théorie quantique du pouvoir rotatoire naturel a été établie par M. Rosenfeld dans le cadre de la théorie de Heisenberg. Il nous paraît plus commode de l'exprimer dans celui de la mécanique ondulatoire, comme l'a fait M. Condon [18].

On obtient, pour les moments électriques et magnétiques induits par l'onde lumineuse dans une molécule individuelle située dans l'état (a), les expressions suivantes :

$$(1')\quad \left\{ \begin{aligned} \vec{p}_a = \frac{1}{\pi h}\sum_b \frac{1}{\nu_{ab}^2-\nu^2}\Big[& 2\pi\nu_{ab}\mathcal{R}e\left\{(a/\vec{p}/b)(b/\vec{p}/a).\vec{\mathrm{E}}\right\} \\ & -\mathfrak{I}m\left\{(a/\vec{p}/b)(b/\vec{p}/a).\dot{\vec{\mathrm{E}}}\right\} \\ & + 2\pi\nu_{ab}\mathcal{R}e\left\{(a/\vec{p}/b)(b/\vec{m}/a).\vec{\mathrm{H}}\right\} - \mathfrak{I}m\left\{(a/\vec{p}/b)(b/\vec{m}/a).\dot{\vec{\mathrm{H}}}\right\}\Big], \end{aligned}\right.$$

$$(1'')\quad \left\{ \begin{aligned} \vec{m}_a = \frac{1}{\pi h}\sum_b \frac{1}{\nu_{ab}^2-\nu^2}\Big[& 2\pi\nu_{ab}\mathcal{R}e\left\{(a/\vec{m}/b)(b/\vec{p}/a).\vec{\mathrm{E}}\right\} \\ & -\mathfrak{I}m\left\{(a/\vec{m}/b)(b/\vec{p}/a).\dot{\vec{\mathrm{E}}}\right\}\Big]. \end{aligned}\right.$$

Dans ces expressions, $(a/\vec{p}/b)$ et $(a/\vec{m}/b)$ désignent les composantes matricielles des moments électrique et magnétique de la molécule non perturbée correspondant à la transition $(a \rightarrow b)$, et ν_{ab} la fréquence

caractéristique liée à cette transition [1]. $\mathcal{R}e(z)$ et $\mathfrak{J}m(z)$ désignent respectivement les parties réelle et imaginaire de z.

Pour calculer la rotation observable en solution, en l'absence d'une direction privilégiée, il est nécessaire d'effectuer sur les expressions (1′) et (1″) une moyenne étendue à toutes les orientations possibles de $(a/\overrightarrow{p}/b)$ et $(a/\overrightarrow{m}/b)$, l'angle de ces vecteurs étant maintenu constant.

On trouve pour $\overrightarrow{p_a}$ et $\overrightarrow{m_a}$ les expressions :

$$\overrightarrow{p_a} = \overline{\alpha_a}\,\overrightarrow{E} + \overline{\beta_a}\,\overrightarrow{H} - \overline{\gamma_a}\,\dot{\overrightarrow{H}}, \tag{2}$$

$$\overrightarrow{m_a} = \overline{\beta_a}\,\overrightarrow{E} + \overline{\gamma_a}\,\dot{\overrightarrow{E}}$$

avec :

$$\overline{\alpha_a} = \frac{2}{3h}\sum_b \frac{\nu_{ab}}{\nu_{ab}^2 - \nu^2}(a/\overrightarrow{p}/b)^2, \tag{3'}$$

$$\overline{\beta_a} = \frac{2}{3h}\sum_b \frac{\nu_{ab}}{\nu_{ab}^2 - \nu^2}\mathcal{R}e\left\{(a/\overrightarrow{p}/b).(b/\overrightarrow{m}/a)\right\}, \tag{3''}$$

$$\overline{\gamma_a} = \frac{c}{3\pi h}\sum_b \frac{1}{\nu_{ab}^2 - \nu^2}\mathfrak{J}m\left\{(a/\overrightarrow{p}/b).(b/\overrightarrow{m}/a)\right\}. \tag{3'''}$$

[1] Rappelons que, si $\overrightarrow{p}(q, \dot{q})$ est le moment électrique lié au mouvement des électrons et des noyaux de la molécule non perturbée, on peut lui associer l'opérateur :

$$\overrightarrow{p}\left(q, \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial q}\right).$$

Les composantes de la matrice moment-électrique sont alors définies par l'expression :

$$(a/\overrightarrow{p}/b) = \int \psi_a^* \overrightarrow{p}\,\psi_b d\tau,$$

où ψ_a et ψ_b sont les fonctions d'onde liées aux états (a) et (b) et où ψ_a^* désigne la fonction conjuguée de ψ_a. Une définition analogue peut être donnée par la matrice moment-magnétique en considérant le moment $\overrightarrow{m}(q, \dot{q})$ qui résulte du mouvement orbital des particules de la molécule non perturbée.

Les matrices moments électrique et magnétique sont des « matrices-vecteurs ». La matrice moment électrique est autocommutable, tandis que la matrice moment magnétique est axiale. On peut construire à l'aide des matrices-vecteurs une géométrie matricielle sur laquelle nous ne nous étendrons pas ici (voir par exemple [**20**]).

Le terme $\overline{\beta_a}$ ne contribue à la rotation naturelle qu'au deuxième ordre [18]. Celle-ci, exprimée en radians par centimètre, est proportionnelle à $\overline{\gamma_a}$ et s'écrit :

$$(4) \qquad \rho = \frac{16\pi^2 N}{3hc} \cdot \frac{n^2+2}{3} \sum_a \pi_a \sum_b \frac{\nu^2}{\nu_{ab}^2 - \nu^2} R_{ab},$$

avec :

$$(5) \qquad R_{ab} = \mathfrak{Im} \left\{ (a/\overrightarrow{p}/b) . (b/\overrightarrow{m}/a) \right\}.$$

π_a désigne, dans la formule (4), la probabilité qu'a la molécule de se trouver dans l'état initial (a).

On remarque que la « force rotatoire » R_{ab} est égale à la partie imaginaire du produit scalaire d'un vecteur polaire par un vecteur axial ; c'est un pseudo-scalaire possédant les propriétés de symétrie qui conviennent à la rotation naturelle.

2. Modèle moléculaire de M. Kuhn [41]. — M. Kuhn a fait usage dans ses travaux d'un modèle moléculaire très simple qui lui a permis une discussion féconde des résultats expérimentaux concernant l'activité optique. Nous en ferons nous-même un large usage dans la suite de ce travail. Les calculs de M. Kuhn ont toujours été effectués de manière classique. Mais M. Condon a montré que le modèle de Kuhn pouvait être traité sans difficulté par la mécanique ondulatoire. C'est cette dernière méthode que nous utiliserons dans la suite, afin de ne pas rompre l'unité de nos calculs. Il va sans dire que les deux modes de traitement de ce modèle sont complètement équivalents quant aux résultats. Nous ferons de la théorie de M. Condon un exposé plus détaillé que le précédent, car nous aurons besoin dans la suite de certaines expressions liées au modèle de Kuhn qui ne figurent pas dans les mémoires originaux.

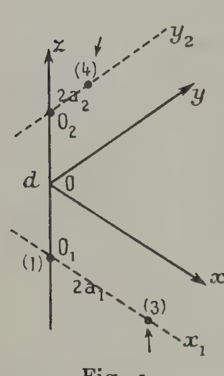


Fig. 1.
Modèle moléculaire de Kuhn.

Deux particules 1 et 2, de masses m_1 et m_2, de charges e_1 et e_2, sont soumises à des oscillations linéaires harmoniques couplées dans deux directions rectangulaires O_1x_1 et O_2y_2 (fig. 1). Les points O_1 et O_2, distants de d, sont les positions d'équilibre des particules. L'énergie potentielle du système s'écrit, compte tenu du couplage :

$$(6) \qquad U = \frac{1}{2} k_1 x_1^2 + k_{12} x_1 y_2 + \frac{1}{2} k_2 y_2^2,$$

où x_1 et y_2 sont les coordonnées à l'instant t des deux particules, respectivement suivant les directions O_1x_1 et O_2y_2.

L'énergie cinétique est donnée par la formule :

$$\mathrm{T} = \frac{1}{2} m_1 \dot{x}_1^2 + \frac{1}{2} m_2 \dot{y}_2^2. \tag{7}$$

On passe de x_1 et y_2 à un système de coordonnées normalisées ξ_1 et ξ_2 par les relations :

$$\left\{ \begin{aligned} x_1(m_1)^{1/2} &= \xi_1 \cos\alpha + \xi_2 \sin\alpha, \\ y_2(m_2)^{1/2} &= -\xi_1 \sin\alpha + \xi_2 \cos\alpha, \end{aligned} \right. \tag{8}$$

α étant défini par :

$$\left(\frac{k_1}{m_1} - \frac{k_2}{m_2}\right) \sin 2\alpha + \frac{k_{12}}{\sqrt{m_1 m_2}} \cos 2\alpha = 0. \tag{9}$$

Avec ces nouvelles coordonnées, on peut exprimer U et T sous la forme :

$$\mathrm{U} = 2\pi^2(\nu_1^2\xi_1^2 + \nu_2^2\xi_2^2), \tag{10}$$

$$\dot{\mathrm{T}} = \frac{1}{2}(\dot{\xi}_1^2 + \dot{\xi}_2^2), \tag{11}$$

où :

$$\left\{ \begin{aligned} \nu_1 &= \frac{1}{2\pi} \left[\frac{k_1}{m_1} \cos^2\alpha - \frac{2k_{12}}{\sqrt{m_1 m_2}} \sin\alpha \cos\alpha + \frac{k_2}{m_2} \sin^2\alpha\right]^{1/2}, \\ \nu_2 &= \frac{1}{2\pi} \left[\frac{k_1}{m_1} \sin^2\alpha + \frac{2k_{12}}{\sqrt{m_1 m_2}} \sin\alpha \cos\alpha + \frac{k_2}{m} \cos^2\alpha\right]^{1/2}, \end{aligned} \right. \tag{12}$$

représentent les fréquences caractéristiques du modèle.

Soient $\vec{i}, \vec{j}, \vec{k}$, trois vecteurs unitaires portés par les axes du trièdre $Oxyz$. La partie variable du moment électrique de la molécule s'écrit :

$$\vec{p} = \left(\frac{e_1}{\sqrt{m_1}} \cos\alpha\, \vec{i} - \frac{e_2}{\sqrt{m_2}} \sin\alpha\, \vec{j}\right)\xi_1 + \left(\frac{e_1}{\sqrt{m_1}} \sin\alpha\, \vec{i} + \frac{e_2}{\sqrt{m_2}} \cos\alpha\, \vec{j}\right)\xi_2. \tag{13}$$

De même, le moment magnétique créé par le mouvement orbital des particules 1 et 2 prend la forme :

$$\left\{ \begin{aligned} \vec{m} = -\frac{d}{4c} \Bigg\{ &\left[\frac{e_1}{\sqrt{m_1}} \cos\alpha\, \vec{j} - \frac{e_2}{\sqrt{m_2}} \sin\alpha\, \vec{i}\right]\dot{\xi}_1 \\ &- \left[\frac{e_1}{\sqrt{m_1}} \sin\alpha\, \vec{j} + \frac{e_2}{\sqrt{m_2}} \cos\alpha\, \vec{i}\right]\dot{\xi}_2 \Bigg\}. \end{aligned} \right. \tag{14}$$

Les composantes matricielles de ξ_1, ξ_2, $\dot{\xi}_1$, $\dot{\xi}_2$ se déduisent de la théorie quantique de l'oscillateur linéaire harmonique. Les niveaux d'énergie sont définis par deux nombres entiers n_1 et n_2. Le passage

de l'état (n_1, n_2) à l'état (n'_1, n'_2) se traduit par l'apparition des composantes données par les relations :

$$(15) \qquad (n_1, n_2/\xi_1/n'_1, n'_2) = \frac{1}{2\pi}\left(\frac{h}{\nu_1}\right)^{1/2}\left(\frac{\overline{n_1}}{2}\right)^{1/2}\delta(n_2, n'_2),$$

$$(16) \qquad (n'_1, n'_2/\dot{\xi}_1/n_1, n_2) = \pm\, i(h\nu_1)^{1/2}\left(\frac{\overline{n_1}}{2}\right)^{1/2}\delta(n_2, n'_2),$$

et des relations analogues pour ξ_2 et $\dot{\xi}_2$. Dans ces formules, n'_1 et n_2 ne peuvent prendre, en vertu du principe d'exclusion, que les valeurs respectives $n_1 \pm 1$ et $n_2 \pm 1$, le signe + ou — correspondant à celui qui figure dans (16) ; $\overline{n_1}$ représente le plus grand des nombres n_1 et n'_1, et δ est la fonction de Dirac.

Dans le cas présent, seules quatre transitions fournissent des valeurs non nulles de la force rotatoire : ce sont celles qui font passer de l'état $a(n_1, n_2)$ aux états $b_1(n_1+1, n_2)$, $b'_1(n_1-1, n_2)$, $b_2(n_1, n_2+1)$, $b'_2(n_1, n_2-1)$. En fait, ces transitions sont liées deux à deux à la même fréquence caractéristique, ce qui fait qu'en définitive le modèle n'en comporte que deux.

On trouve, tous calculs faits :

$$(17) \quad \begin{cases} (a/\vec{p}/b_1) = \dfrac{1}{2\pi}\left(\dfrac{h}{\nu_1}\right)^{1/2}\left(\dfrac{e_1}{\sqrt{m_1}}\cos\alpha\,\vec{i} - \dfrac{e_2}{\sqrt{m_2}}\sin\alpha\,\vec{j}\right)\left(\dfrac{n_1+1}{2}\right)^{1/2}, \\ (b_1/\vec{m}/a) = -\dfrac{d}{4c}\,.\,i(h\nu_1)^{1/2}\left(\dfrac{e_1}{\sqrt{m_1}}\cos\alpha\,\vec{j} - \dfrac{e_2}{\sqrt{m_2}}\sin\alpha\,\vec{i}\right)\left(\dfrac{n_1+1}{2}\right)^{1/2}, \\ (a/\vec{p}/b'_1) = \dfrac{1}{2\pi}\left(\dfrac{h}{\nu_1}\right)^{1/2}\left(\dfrac{e_1}{\sqrt{m_1}}\cos\alpha\,\vec{i} - \dfrac{e_2}{\sqrt{m_2}}\sin\alpha\,\vec{j}\right)\left(\dfrac{n_1}{2}\right)^{1/2}, \\ (b'_1/\vec{m}/a) = \dfrac{d}{4c}\,.\,i(h\nu_1)^{1/2}\left(\dfrac{e_1}{\sqrt{m_1}}\cos\alpha\,\vec{j} - \dfrac{e_2}{\sqrt{m_2}}\sin\alpha\,\vec{i}\right)\left(\dfrac{n_1}{2}\right)^{1/2}, \end{cases}$$

et des relations analogues pour les transitions $(a \to b_2)$ et $(a \to b'_2)$.

On en déduit les expressions des forces rotatoires moyennes définies par la relation (5) :

$$(18) \quad \begin{cases} \overline{R_{b_1 a}} = \dfrac{h}{2\pi}\cdot\dfrac{d}{4c}\cdot\dfrac{e_1 e_2}{\sqrt{m_1 m_2}}\sin\alpha\cos\alpha\,.(n_1+1), \\ \overline{R_{b'_1 a}} = -\dfrac{h}{2\pi}\cdot\dfrac{d}{4c}\cdot\dfrac{e_1 e_2}{\sqrt{m_1 m_2}}\sin\alpha\cos\alpha\,.\,n_1. \end{cases}$$

Et par suite, si l'on pose :

$$(19) \quad \begin{cases} \overline{R_1} = \overline{R_{b_1 a}} + \overline{R_{b'_1 a}}, \\ \overline{R_2} = \overline{R_{b_2 a}} + \overline{R_{b'_2 a}}, \end{cases}$$

il vient :

$$(20) \qquad \overline{R_1} = -\overline{R_2} = \frac{h}{2\pi}\cdot\frac{d}{4c}\cdot\frac{e_1 e_2}{\sqrt{m_1 m_2}}\sin\alpha\cos\alpha.$$

II. — Étude théorique de l'anisotropie moléculaire du pouvoir rotatoire naturel.

1. Introduction. — Nous nous proposons d'examiner s'il est possible, à partir de la théorie du pouvoir rotatoire, d'analyser de façon précise la variation de la rotation naturelle d'une molécule avec l'orientation de celle-ci par rapport au trièdre de propagation de la lumière.

La première question qui se pose est de savoir s'il existe *une surface de gyration* liée au trièdre de propagation (1).

Une telle définition a été tentée par M. de Mallemann [55]. Mais son analyse contenait un certain nombre d'erreurs qu'il a rectifiées par la suite [56]. Il est nécessaire en effet, pour qu'une telle surface de gyration puisse exister, qu'il soit possible de déterminer un vecteur, lié à la molécule, dont l'orientation par rapport au trièdre de propagation suffise à fixer le pouvoir rotatoire. Ce vecteur jouerait, en somme, par rapport à la molécule, le rôle de l'axe optique d'un cristal uniaxe. Or, on peut définir le pouvoir rotatoire par un tenseur, le tenseur de gyration, qui, à la différence du tenseur de polarisabilité, n'est pas symétrique. On sait qu'un tenseur non symétrique peut être décomposé en deux parties : une partie symétrique, équivalente à un ellipsoïde ; une partie antisymétrique, équivalente à un vecteur axial. Le pouvoir rotatoire est donc défini, non par *un*, mais *deux* vecteurs liés à la molécule. Nous avons rappelé, dans la première partie de ce chapitre, que le pouvoir rotatoire *moyen* (la moyenne étant étendue à toutes les orientations possibles de la molécule) est, en fait, proportionnel au produit scalaire de ces deux vecteurs. C'est ce qui caractérise la symétrie macroscopique de la propriété d'activité optique : la rotation moyenne est un pseudo-scalaire, qui s'annule quand la molécule possède des éléments de symétrie de deuxième espèce. Nous montrerons qu'il en est de même du pouvoir rotatoire d'une molécule individuelle dont l'orientation par rapport au trièdre de propagation est déterminée.

(1) Il convient de remarquer dès maintenant qu'il y a deux manières de définir une « surface de gyration », et que cette dualité n'a pas toujours été clairement perçue. Outre celle que nous définissons ici, on peut chercher s'il est possible d'introduire une « surface de gyration » *liée à la molécule*, analogue à l'ellipsoïde de polarisabilité. C'est une surface obtenue en portant sur toutes les directions issues d'un point fixe de la molécule une fonction du pouvoir rotatoire que possède celle-ci quand la lumière se propage dans la direction correspondante. Pour que ceci soit possible, il faut que le pouvoir rotatoire d'une molécule individuelle ne dépende que de son orientation par rapport à la direction de propagation de la lumière. Nous aborderons ce problème au § 6.

Pour discuter de ces questions de façon plus précise, nous prendrons pour base la théorie quantique du pouvoir rotatoire. Celle-ci présente l'inconvénient de faire intervenir des grandeurs complexes, mais, en contre-partie, les formules sont plus condensées, et par conséquent plus faciles à manier. Par ailleurs, pour des raisons de rigueur et d'unité, c'est elle que nous prendrons pour point de départ de l'étude de l'action d'un champ extérieur sur le pouvoir rotatoire naturel et il nous paraît préférable de l'introduire dès maintenant dans nos calculs [1].

2. Expression du pouvoir rotatoire d'une molécule individuelle. — Les formules (1), qui donnent les valeurs des moments électrique et magnétique induits par l'onde lumineuse incidente dans une molécule individuelle font intervenir des sommes de vecteurs qui ne sont pas portés, en général, par les axes du trièdre de propagation. On peut les décomposer en vecteurs portés par ces axes. Les composantes suivant la normale au plan d'onde n'interviennent pas dans les propriétés optiques de la molécule. Il reste des expressions de la forme :

$$(21)\qquad \left\{ \begin{aligned} \vec{p}_a &= \alpha_a \vec{E} + \delta_a \dot{\vec{E}} + \beta_a \vec{H} - \gamma_a \dot{\vec{H}}, \\ \vec{m}_a &= \alpha'_a \vec{H} + \delta'_a \dot{\vec{H}} + \beta'_a \vec{E} + \gamma'_a \dot{E}. \end{aligned} \right.$$

Les coefficients α_a, α'_a, δ_a, δ'_a ne contribuent pas à la rotation naturelle ; β_a et β'_a n'y contribuent qu'au deuxième ordre [2]. Les coefficients γ_a et γ'_a jouent seuls un rôle prépondérant dans l'expression du pouvoir rotatoire. Nous les appellerons « paramètres rotatoires principaux ». Leurs expressions sont les suivantes :

$$(22)\qquad \gamma_a = \frac{1}{\pi h H^2} \sum_b \frac{1}{\nu_{ab}^2 - \nu^2} \Im m \left\{ (a/\vec{p}/b).\vec{H}(b/\vec{m}/a).\dot{\vec{H}} \right\},$$

$$(23)\qquad \gamma'_a = -\frac{1}{\pi h \dot{E}^2} \sum_b \frac{1}{\nu_{ab}^2 - \nu^2} \Im m \left\{ (a/\vec{m}/b).\dot{\vec{E}}(b/\vec{p}/a).\dot{\vec{E}} \right\}.$$

On voit immédiatement que γ_a et γ'_a sont des pseudo-scalaires, et que, par suite, les propriétés de symétrie de l'activité optique moyenne sont valables également pour l'activité optique d'une molé-

[1] Le lecteur sera peut-être frappé de la place importante que nous avons attribuée dans notre travail au modèle Kuhn. C'est que la simplicité de celui-ci nous a permis de pousser assez loin la discussion de nos résultats, ce qui n'aurait pas été possible si nous nous étions borné aux formules générales.

[2] Voir, par exemple, E. U. Condon [18], p. 444.

cule individuelle. Une moyenne de γ_a et γ'_a étendue à toutes les orientations possibles de la molécule conduirait au résultat :

$$\overline{\gamma_a} = \overline{\gamma'_a}. \tag{24}$$

Nous allons examiner ce que devient le pouvoir rotatoire d'une molécule individuelle dont l'orientation par rapport au trièdre de propagation est fixée. Pour simplifier nous écrirons les expressions de $\vec{p}_a$ et $\vec{m}_a$ sous la forme :

$$\begin{cases} \vec{p}_a = \alpha_a \vec{E} - \gamma_a \dot{\vec{H}}, \\ \vec{m}_a = \gamma_a E. \end{cases} \tag{25}$$

Imaginons un milieu composé de molécules fixes, parallèles entre elles, et toutes situées dans l'état (a). La polarisation par unité de volume de ce milieu a pour expression :

$$\begin{cases} \vec{P} = N\vec{p}_a, \\ \vec{M} = N\vec{m}_a\,; \end{cases} \tag{26}$$

les équations matérielles de liaison s'écrivent donc :

$$\begin{cases} \vec{D} = \varepsilon\vec{E} - g\dot{\vec{H}}, \\ \vec{B} = \vec{H} + g'\dot{\vec{E}}, \end{cases} \tag{27}$$

ε, g et g' étant liés à α_a, γ_a et γ'_a par des relations évidentes.

En dérivant les équations (27) par rapport au temps, en négligeant les termes en $\ddot{H}$ et $\ddot{E}$ (ce qui revient à négliger les termes en g^2 et g'^2), et en portant les valeurs de $\dot{E}$ et $\dot{H}$ ainsi obtenues dans (27), on trouve :

$$\begin{cases} \vec{E} = \frac{1}{\varepsilon}(\vec{D} + g\dot{\vec{B}}), \\ \vec{H} = \frac{1}{\varepsilon}(\varepsilon\vec{B} - g'\dot{\vec{D}}). \end{cases} \tag{28}$$

Si nous cherchons des solutions de la forme :

$$\begin{cases} \vec{D} = (D_1^0\vec{i} + D_2^0\vec{j})e^{2\pi i\nu\left(t - \frac{nz}{c}\right)} = D_1\vec{i} + D_2\vec{j}, \\ B = (B_1^0\vec{i} + B_2^0\vec{j})e^{2\pi i\nu\left(t - \frac{nz}{c}\right)} = B_1\vec{i} + B_2\vec{j}, \end{cases} \tag{29}$$

où $\vec{i}$ et $\vec{j}$ sont deux vecteurs unitaires rectangulaires situés dans le plan d'onde, les équations de Maxwell permettent d'écrire :

$$(30)\quad \begin{cases} B_1 = -\frac{n}{\varepsilon}(D_2 + 2\pi i\nu g B_2), \\ B_2 = \frac{n}{\varepsilon}(D_1 + 2\pi i\nu g B_1), \\ D_1 = \frac{n}{\varepsilon}(\varepsilon B_2 - 2\pi i\nu g' D_2), \\ D_2 = -\frac{n}{\varepsilon}(\varepsilon B_1 - 2\pi i\nu g' D_1). \end{cases}$$

Ces équations linéaires et homogènes ne sont compatibles que si la relation suivante est satisfaite :

$$(31)\quad n^{-2} = \left\{ \left[\frac{1}{\varepsilon} + \frac{(q-q')^2}{4} \right]^{1/2} \pm \frac{q+q'}{2} \right\}^2,$$

où l'on a posé :

$$(32)\quad q = \frac{2\pi i\nu g}{\varepsilon}, \qquad q' = \frac{2\pi i\nu g'}{\varepsilon}.$$

Par suite, si l'on tient compte du fait que g et g' sont petits devant ε, on trouve que les indices de propagation des ondes polarisées circulairement droite et gauche en lesquelles se décompose la vibration incidente sont donnés par :

$$(33)\quad \begin{cases} n_d = \sqrt{\varepsilon}\left[1 - \frac{\pi^2\nu^2}{2\varepsilon}(g-g')^2 - \frac{\pi\nu}{\sqrt{\varepsilon}}(g+g')\right], \\ n_g = \sqrt{\varepsilon}\left[1 - \frac{\pi^2\nu^2}{2\varepsilon}(g-g')^2 + \frac{\pi\nu}{\sqrt{\varepsilon}}(g+g')\right], \end{cases}$$

et, par suite, le pouvoir rotatoire est donné par une expression de même genre que (4), mais où l'expression de R_{ab} est différente :

$$(34)\quad R_{ab} = \frac{3}{2}\mathfrak{J}m \left\{ \frac{1}{\dot{H}^2}(a|\vec{p}|b).\dot{\vec{H}}(b|\vec{m}|a).\vec{H} - \frac{1}{\dot{E}^2}(a|\vec{m}|b).\dot{\vec{E}}(b|\vec{p}|a).\dot{\vec{E}} \right\}.$$

3. **Recherche, dans le cas général, d'une surface de gyration liée au trièdre de propagation.** — Nous ferons une esquisse du problème général de la recherche d'une surface de gyration liée au trièdre de propagation, sans pousser trop avant la discussion, en raison de l'extrême complication des calculs, et aussi pour certaines raisons que nous indiquerons à la fin de ce paragraphe.

Le problème peut être posé de la manière suivante : il faut trouver, liée à la molécule, une direction Oz dont on fixe la position par rapport au trièdre de propagation, telle que la valeur du pouvoir rotatoire ne soit pas modifiée par une rotation quelconque de la molécule autour

d'elle. Nous remplacerons les 4 vecteurs complexes $(a|\vec{p}|b)$, $(b|\vec{p}|a)$, $(a|\vec{m}|b)$, $(b|\vec{m}|a)$ par 4 vecteurs réels définis par les relations :

$$(35) \quad \left\{ \begin{aligned} (a|\vec{p}|b) &= \vec{\lambda}_1 + i\vec{\lambda}_2, \\ (b|\vec{p}|a) &= \vec{\lambda}_1 - i\vec{\lambda}_2, \\ (a|\vec{m}|b) &= \vec{\lambda}_3 + i\vec{\lambda}_4, \\ (b|\vec{m}|a) &= \vec{\lambda}_3 - i\vec{\lambda}_4. \end{aligned} \right.$$

Dans ces conditions, on peut écrire R_{ab} sous la forme suivante :

$$(36) \quad \left\{ \begin{aligned} R_{ab} = \frac{3}{\text{[illegible]}} \Big\{ & \frac{1}{\dot{H}^2} [(\vec{\lambda}_2 . \dot{\vec{H}})(\vec{\lambda}_3 . \dot{\vec{H}}) - (\vec{\lambda}_1 . \dot{\vec{H}})(\vec{\lambda}_4 . \dot{\vec{H}})] \\ & + \frac{1}{\dot{E}^2} [(\vec{\lambda}_2 . \dot{\vec{E}})(\vec{\lambda}_3 . \dot{\vec{E}}) - (\vec{\lambda}_1 . \dot{\vec{E}})(\vec{\lambda}_4 . \vec{E})] \Big\}. \end{aligned} \right.$$

Considérons un trièdre $Oxyz$ lié à la molécule dans lequel $\vec{\lambda}_1$, $\vec{\lambda}_2$, $\vec{\lambda}_3$, $\vec{\lambda}_4$ possèdent les cosinus directeurs suivants :

$$\lambda_i : a_i, b_i, c_i \qquad (i = 1, 2, 3, 4).$$

Considérons ensuite un trièdre OXYZ lié à l'onde lumineuse tel que les vecteurs $\dot{\vec{H}}$ et $\vec{E}$ aient dans ce trièdre les cosinus directeurs :

$$(37) \qquad \dot{\vec{H}} \left\{ \begin{array}{l} \sin\alpha, \\ 0, \\ \cos\alpha, \end{array} \right. \qquad \dot{\vec{E}} \left\{ \begin{array}{l} -\cos\alpha\cos\beta, \\ \sin\beta, \\ \sin\alpha\cos\beta, \end{array} \right.$$

α et β étant deux angles fixes dont la signification est évidente. Introduisons les angles d'Euler θ, φ, ψ du trièdre $Oxyz$ par rapport à OXYZ. Les angles θ et φ fixent l'orientation de $\vec{OZ}$ par rapport à $Oxyz$. Par suite, une rotation de la molécule autour de OZ ne fera varier que l'angle ψ. Le problème revient donc à déterminer les angles θ et φ en fonction des cosinus directeurs (a_i, b_i, c_i) de façon que, quels que soient les angles α et β, R_{ab} soit indépendant de ψ.

En explicitant R_{ab}, on trouve d'abord pour les produits scalaires :

$$(38) \qquad \vec{\lambda}_i . \dot{\vec{H}} = P_i \cos\psi + Q_i \sin\psi + R_i,$$

avec :

$$(39) \quad \left\{ \begin{aligned} P_i &= (a_i \cos\varphi - b_i \sin\varphi) \sin\alpha = A_i \sin\alpha, \\ Q_i &= -(a_i \sin\varphi \cos\theta + b_i \cos\varphi \cos\theta - c_i \sin\theta) \sin\theta \sin\alpha \\ &= -B_i \sin\alpha, \\ R_i &= (a_i \sin\varphi \sin\theta + b_i \cos\varphi \sin\theta + c_i \cos\theta) \cos\alpha = C_i \cos\alpha. \end{aligned} \right.$$

De même on trouve :

(40) $$\overrightarrow{\lambda_i}.\overrightarrow{E} = P'_i \cos\psi + Q'_i \sin\psi + R'_i,$$

avec :

(41) $$\begin{cases} P'_i = -\cos\alpha\cos\beta A_i + \sin\beta B_i, \\ Q'_i = \cos\alpha\cos\beta B_i + \sin\beta A_i, \\ R'_i = \sin\alpha\cos\beta C_i. \end{cases}$$

On trouve finalement que R_{ab} est une expression de la forme :

(42) $$R_{ab} = T_1\cos^2\psi + T_2\sin\psi\cos\psi + T_3\cos\psi + T_4\sin\psi + T_5,$$

et que, par suite, on doit avoir :

(43) $$T_1 = T_2 = T_3 = T_4 \equiv 0.$$

Les T_i sont des combinaisons linéaires et indépendantes des expressions suivantes, qui doivent donc être également identiquement nulles :

(44) $$\begin{cases} A_2A_3 + B_1B_4 - A_1A_4 - B_2B_3 = 0, \\ A_2B_3 + A_3B_2 - A_1B_4 - A_4B_1 = 0, \\ A_2C_3 + C_2A_3 - A_1C_4 - A_4C_1 = 0, \\ B_2C_3 + C_2B_3 - B_1C_4 - B_4C_1 = 0. \end{cases}$$

Ces équations sont incompatibles dans le cas général où les a_i, b_i, c_i ne sont pas liés par d'autres relations que :

$$a_i^2 + b_i^2 + c_i^2 = 1.$$

Il serait possible de déterminer quelles relations doivent exister entre les a_i, b_i, c_i pour que le système (44) ait une solution. Pourtant, nous ne pousserons pas la discussion plus avant, car l'intérêt d'un tel calcul n'est pas en rapport avec sa complication.

Il convient de remarquer, en effet, que le pouvoir rotatoire d'une molécule isolée et fixée n'est pas, en général, mesurable expérimentalement. L'introduction d'une direction privilégiée dans un milieu physique quelconque n'assure pas, même à la saturation, la fixation rigide des molécules parallèlement les unes aux autres. Seule une direction liée à chaque molécule est fixée, les molécules étant disposées de toutes les manières possibles autour d'elle. Il en est de même des milieux possédant une structure particulière, comme les substances mésomorphes, dont l'orientation mutuelle des molécules ne se traduit que par la disparition d'un ou deux degrés de liberté. Il n'y a que le cas, d'ailleurs extrêmement rare, des cristaux actifs comportant uniquement des molécules parallèles ou antiparallèles entre elles qui puisse permettre la mesure du pouvoir rotatoire d'une molécule

isolée, et encore faudrait-il considérer l'influence de l'agitation thermique. De toutes façons, ce cas est si rare qu'il vaut mieux l'examiner en particularisant les données de la structure plutôt qu'en lui appliquant des formules générales inextricables. Par conséquent, le seul problème qu'il soit utile d'étudier dans le cas général est celui de la détermination du pouvoir rotatoire moyen d'une molécule dont une direction est fixée, et sa variation avec l'orientation de celle-ci. On peut définir ainsi une « surface de gyration moyenne » liée au trièdre de propagation. La méthode de calcul la plus commode sera donnée au chapitre II, p. 40 et 44.

Nous allons examiner maintenant les problèmes posés par l'anisotropie moléculaire de la rotation naturelle en utilisant le modèle de Kuhn dont la simplicité nous permettra un examen plus approfondi de chaque cas.

4. Utilisation du modèle de Kuhn : recherche d'une surface de gyration liée au trièdre de propagation. — Le trièdre $Oxyz$, lié à la molécule, est celui qui a été défini à I, § 2. Dans le cas particulier de la molécule de Kuhn, on a pour les 4 forces rotatoires :

$$\vec{\lambda}_2 = \vec{\lambda}_3 = 0.$$

Nous nous bornerons à considérer la force rotatoire R_1. Si l'on pose :

$$(45) \quad \begin{cases} \vec{\lambda}_1 = a_1\left(\frac{n_1+1}{2}\right)^{1/2}(u_1\vec{i} - u_2\vec{j}), \\ \vec{\lambda}'_1 = a_1\left(\frac{n_1}{2}\right)^{1/2}(u_1\vec{i} - u_2\vec{j}), \\ \vec{\lambda}_4 = -\frac{dh}{4ca_1}\left(\frac{n_1+1}{2}\right)^{1/2}(u_2\vec{i} - u_1\vec{j}), \\ \vec{\lambda}'_4 = +\frac{dh}{4ca_1}\left(\frac{n_1}{2}\right)^{1/2}(u_2\vec{i} - u_1\vec{j}), \end{cases}$$

avec :

$$(46) \qquad a_1 = \frac{1}{2\pi}\left(\frac{h}{\nu_1}\right)^{1/2},$$

$$(47) \qquad u_1 = \frac{e_1}{\sqrt{m_1}}\cos\alpha, \qquad u_2 = \frac{e_2}{\sqrt{m_2}}\sin\alpha,$$

on peut écrire :

$$(48) \quad \begin{cases} R_1 = R_{ab_1} + R_{ab'_1} = -\frac{3}{2}\left\{\frac{1}{\dot{H}^2}[(\vec{\lambda}_1.\vec{\dot{H}})(\vec{\lambda}_4.\vec{\dot{H}}) + (\vec{\lambda}'_1.\vec{\dot{H}})(\vec{\lambda}'_4.\vec{\dot{H}})] \right. \\ \left. \qquad + \frac{1}{\dot{E}^2}[(\vec{\lambda}_1.\vec{\dot{E}})(\vec{\lambda}_4.\vec{\dot{E}}) + (\vec{\lambda}_1.\vec{\dot{E}})(\vec{\lambda}'_4.\vec{\dot{E}})]\right\}. \end{cases}$$

En introduisant les angles d'Euler θ, φ et ψ du trièdre $Oxyz$ par rapport à OXYZ, on obtient pour R_1 l'expression :

$$(49)\quad R_1 = \frac{3}{4}\cdot\frac{dh}{4c}\left[T_1\cos^2\psi + T_2\sin\psi\cos\psi + T_3\cos\psi + T_4\sin\psi + T_5\right],$$

T_1, T_2, T_3, T_4 étant des combinaisons linéaires en β et γ des trois expressions suivantes qui doivent être identiquement nulles :

$$(50)\quad \left\{\begin{array}{l} A = 2u_1u_2\sin^2\theta + (u_1^2+u_2^2)(1+\cos^2\theta)\sin 2\varphi = 0 \\ B = (u_1^2+u_2^2)\cos\theta\cos 2\varphi = 0 \\ C = (u_1^2+u_2^2)\sin\theta\cos 2\varphi = 0. \end{array}\right.$$

Le terme constant T_5 possède la valeur suivante :

$$(51)\quad \left\{\begin{array}{l} T_5 = (\sin^2\theta\cos 2\beta\sin^2\gamma + \sin^2\beta + \cos^2\beta\cos^2\gamma) \\ \qquad\qquad [u_1u_2 - (u_1^2+u_2^2)\sin\varphi\cos\varphi] \\ \quad + \sin^2\gamma[u_1u_2 + (u_1^2+u_2^2)\sin\varphi\cos\varphi] + \cos\beta\sin\gamma\cos\gamma . B. \end{array}\right.$$

Il n'existe pas de valeurs de θ et φ annulant simultanément A, B, C si u_1 et u_2 sont quelconques. Deux cas particuliers seulement permettent de résoudre les équations (50) :

a) $u_1 = u_2 = u$: Les équations (50) sont satisfaites si l'on prend :

$$\theta = \frac{\pi}{2} \qquad \text{et} \qquad \varphi = \frac{3\pi}{4}.$$

La valeur correspondante de T_5 est :

$$(52)\qquad T_5 = 2u^2(1 - \sin^2\beta\sin^2\gamma).$$

Il existe un axe lié à la molécule, que nous appellerons « axe de gyration », parallèle à la bissectrice extérieure de l'angle xOy, et tel qu'une rotation de la molécule autour de lui ne modifie pas la valeur du pouvoir rotatoire. Dans ces conditions, on peut définir une surface de gyration liée au trièdre de propagation dont la forme est déterminée par l'équation (52).

b) $u_1 = -u_2 = v$: Les équations (50) sont satisfaites pour :

$$\theta = \frac{\pi}{2} \qquad \text{et} \qquad \varphi = \frac{\pi}{4}.$$

La valeur correspondante de T_5 est :

$$(53)\qquad T_5 = -2v^2(1 - \sin^2\beta\sin^2\gamma).$$

L'axe de gyration est, dans ce cas, parallèle à la première bissectrice de l'angle xOy.

Examinons quelles relations doivent exister entre les coefficients k_1, k_2, k_{12}, qui déterminent le mouvement des oscillateurs,

pour que l'un ou l'autre des cas *a*) et *b*) puisse se présenter. Si l'on écrit :

$$\frac{e_1}{\sqrt{m_1}} \cos \alpha = \pm \frac{e_2}{\sqrt{m_2}} \sin \alpha,$$

c'est-à-dire :

(54) $$\operatorname{tg} \alpha = \pm \frac{e_1}{e_2} \sqrt{\frac{m_2}{m_1}},$$

l'équation (9) permet d'écrire :

(55) $$k_{12}(e_2^2 m_1 - e_1^2 m_2) \pm 2 e_1 e_2 (k_1 m_2 - k_2 m_1) = 0.$$

En résumé, nous avons montré qu'il n'existe pas, en général, de « surface de gyration » liée au trièdre de propagation. Celle-ci ne peut exister que pour des structures moléculaires particulières.

5. Variation du pouvoir rotatoire sous l'influence d'une rotation des molécules autour de Oz. — Nous supposons dans ce qui suit que $u_1 \neq \pm u_2$, c'est-à-dire qu'il n'existe pas de surface de gyration liée au trièdre de propagation. Nous nous proposons d'étudier la variation du pouvoir rotatoire d'une molécule de Kuhn lorsque celle-ci effectue une rotation autour de OZ. Dans ce cas, les trièdres OXYZ et $Oxyz$ que nous avons considérés aux précédents paragraphes sont tels que les axes OZ et Oz coïncident. On peut remplacer les angles d'Euler θ, φ, ψ par un seul angle φ_0. Nous écrirons :

(56) $$\begin{cases} \vec{i} = \vec{I} \cos \varphi_0 + \vec{J} \sin \varphi_0, \\ \vec{j} = -\vec{I} \sin \varphi_0 + \vec{J} \cos \varphi_0. \end{cases}$$

Nous écrirons de même les vecteurs $\vec{H}$ et $\vec{E}$ de la manière suivante :

(57) $$\begin{cases} \vec{H} = \sin \beta \vec{I} + \cos \beta \vec{K}, \\ \vec{E} = -\cos \beta \sin \gamma \vec{I} + \cos \gamma \vec{J} + \sin \beta \sin \gamma \vec{K}. \end{cases}$$

Les formules (45) et (48) donnent, dans ces conditions :

(58) $$R_1 = \frac{3}{8} \cdot \frac{dh}{4c} [A + B \sin 2\varphi_0 + C \cos 2\varphi_0],$$

avec :

(59) $$\begin{cases} A = 2 u_1 u_2 (1 + \sin^2 \beta \cos^2 \gamma), \\ B = (u_1^2 + u_2^2)(\sin^2 \gamma - \cos^2 \beta \cos^2 \gamma), \\ C = 2(u_1^2 + u_2^2) \sin \gamma \cos \gamma \cos \beta. \end{cases}$$

On vérifie que, si la rotation effectuée par la molécule est de 2π, la valeur moyenne de R_1 est donnée par l'expression :

(60) $$(\overline{R_1})_{\varphi_0} = \frac{3}{4} \cdot \frac{dh}{4c} \cdot u_1 u_2 (1 + \cos^2 \gamma \sin^2 \beta),$$

et que, par suite, on retrouve la valeur (20) si l'on étend la moyenne à toutes les orientations possibles de Oz, ce qui donne :

(61) $$\overline{\sin^2 \beta \cos^2 \gamma} = \frac{1}{3}.$$

Examinons rapidement la variation de R_1 au cours de la rotation : Le pouvoir rotatoire passe par un extremum pour la valeur de φ_0 définie par la relation :

(62) $$(\operatorname{tg} 2\varphi_0)_m = \operatorname{cotg} 2\eta,$$

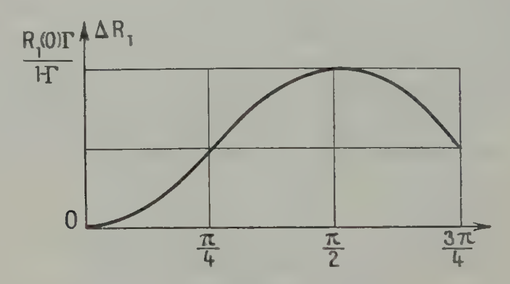


Fig. 2. — Variation d'une force rotatoire de la molécule de Kuhn dans une rotation autour de Oz.

où l'on a posé :

(63) $$\operatorname{cotg} \eta = \frac{1}{\cos \beta} \operatorname{tg} \gamma.$$

Si φ_0 reste inférieur à $\frac{\pi}{2}$, R_1 ne possède qu'un seul extremum. A titre d'exemple, nous avons représenté sur la figure 2, la variation de $R_1(\varphi_0) - R_1(0)$ en fonction de φ_0 lorsque l'on a :

$$B = 0 \qquad \text{et} \qquad C < 0.$$

On peut écrire d'ailleurs :

(64) $$\Delta R_1 = R_1(\varphi) - R_1(0) = \frac{R_1(0)\Gamma}{1 - \Gamma}(1 - \cos 2\varphi_0),$$

en posant :

(65) $$\Gamma = -\frac{3}{8} \cdot \frac{dh}{4c} \cdot \frac{(u_1^2 + u_2^2) \cos \beta \cos 2\gamma}{2u_1 u_2 (1 + \sin^2 \beta \cos^2 \gamma)}.$$

6. Recherche, dans le cas général, d'une « surface de gyration » liée à la molécule. — Nous avons dit que, pour qu'il soit possible de définir une surface de gyration liée à la molécule, il faut que le pouvoir rotatoire de celle-ci ne dépende que de son orientation par rapport à la direction de propagation de la lumière.

On sait que, dans un milieu isotrope composé d'un grand nombre de molécules possédant toutes les orientations possibles, le pouvoir rotatoire moyen observé ne dépend pas de l'orientation dans le plan d'onde du vecteur électrique qui caractérise la vibration lumineuse. Il est permis de se demander si cette propriété est due à une compensation statistique des effets individuels, ou si, au contraire, chaque molécule la possède en propre. De même, dans un cristal uniaxe ou biaxe, cette propriété, valable seulement suivant la direction du ou des axes optiques peut, ou bien appartenir à la maille considérée dans son ensemble, ou bien revenir à chacune des molécules qui la composent, abstraction faite, bien entendu, du pouvoir rotatoire de structure.

Nous allons montrer, dans le cas général, que c'est la deuxième hypothèse qui est vraie, c'est-à-dire que le *pouvoir rotatoire d'une molécule individuelle ne dépend pas de l'orientation dans le plan d'onde de la vibration lumineuse incidente :* il ne dépend que de l'orientation de la molécule par rapport à la direction de propagation de la lumière.

Soient $\vec{\lambda}_1$, $\vec{\lambda}_2$, $\vec{\lambda}_3$, $\vec{\lambda}_4$ les vecteurs réels caractéristiques que nous avons introduits au § 3. Leurs cosinus directeurs respectifs sont : A_i, B_i, C_i ($i = 1, 2, 3, 4$), dans un trièdre OXYZ dont les axes OX et OY sont choisis arbitrairement dans le plan d'onde et dont l'axe OZ est dirigé suivant la normale à ce plan. L'angle ξ est celui que fait le vecteur électrique avec OX. On a par conséquent :

$$(66) \quad \begin{cases} \dfrac{1}{H}(\vec{\lambda}_i . \vec{H}) = -A_i \sin\xi + B_i \cos\xi, \\[2ex] \dfrac{1}{E}(\vec{\lambda}_i . \vec{E}) = A \;\cos\xi + B_i \sin\xi. \end{cases}$$

La force rotatoire définie par l'équation (36) s'écrit donc :

$$(67) \qquad R_{ab} = \frac{3}{2}(A_2A_3 + B_2B_3 - A_1A_4 - B_1B_4).$$

Elle est indépendante de l'angle ξ.

Il est donc possible de définir une « surface de gyration » liée à la molécule. Pour la caractériser, nous remarquerons que la formule (67) peut s'écrire :

$$(68) \quad R_{ab} = \frac{3}{2}\left\{(\vec{\lambda}_2 . \vec{\lambda}_3 - \vec{\lambda}_1 . \vec{\lambda}_4) - [(\vec{\lambda}_2 . \vec{K})(\vec{\lambda}_3 . \vec{K}) - (\vec{\lambda}_1 . \vec{K})(\vec{\lambda}_4 . \vec{K})]\right\},$$

où $\vec{K}$ est un vecteur unitaire porté par la direction de propagation. En revenant aux composantes matricielles $(a/\vec{p}/b)$ et $(b/\vec{m}/a)$ on peut donc exprimer R_{ab} sous la forme suivante :

$$(69) \qquad R_{ab} = \frac{3}{2}\, \Im m \left\{ (a/\vec{p}/b).(b/\vec{m}/a) - (a/\vec{p}/b).\vec{K}(b/\vec{m}/a).\vec{K} \right\}.$$

Telle est l'équation qui définit, dans le cas général, la surface de gyration liée à la molécule. On remarquera que (67) n'est pas modifiée par le changement de $\vec{K}$ en $-\vec{K}$ et que, par conséquent, le pouvoir rotatoire ne dépend pas du sens de propagation de la lumière, et qu'il est le même pour deux molécules se déduisant l'une de l'autre par une rotation de 180° autour d'un axe quelconque.

Il est intéressant de préciser les conséquences que l'on peut tirer de cette étude en ce qui concerne les propriétés rotatoires des cristaux.

a) Lorsqu'un cristal est composé de molécules actives parallèles ou antiparallèles entre elles, la surface de gyration du cristal coïncide avec celle de la molécule. En effet, il ne peut exister dans ce cas de pouvoir rotatoire de structure, et l'orientation de la direction de propagation de la lumière dans le cristal est la même pour toutes les molécules.

b) Lorsque la maille du cristal est composée de plusieurs molécules actives se déduisant l'une de l'autre par des rotations différentes de 0° ou 180°, sans que pour cela il existe de pouvoir rotatoire de structure, la surface de gyration du cristal résulte d'une « composition » des surfaces de gyration des molécules contenues dans la maille qui ne sont pas parallèles ou antiparallèles entre elles. On pourra écrire une équation de la forme :

$$(70) \qquad R_{ab} = \frac{3}{2}\, \Im m \left\{ (a/\vec{p}/b).(b/\vec{m}/a) - \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} (a/\vec{p}_i/b).\vec{K}(b/\vec{m}_i/a).\vec{K} \right\},$$

où n est le nombre des molécules de la maille qui ne sont pas parallèles ou antiparallèles entre elles et où $(a/\vec{p}_i/b)$ et $(b/\vec{m}_i/a)$ désignent les composantes matricielles des moments électrique ou magnétique de la molécule d'indice *i placées dans un trièdre* OXYZ *lié au cristal* et correspondant aux transitions $a \rightarrow b$ ou $b \rightarrow a$.

c) Si le cristal est doué d'un pouvoir rotatoire de structure pur, c'est la maille dans son ensemble qu'il faut considérer. On pourra lui attacher des vecteurs complexes $(a/\vec{p}_0/b)$ et $(b/\vec{m}_0/a)$ qui représenteront les composantes matricielles des moments électrique et magnétique *de la maille*, liées respectivement aux transitions $a \rightarrow b$ et $b \rightarrow a$. La force rotatoire correspondante sera donnée par une expression de la forme :

$$(71) \qquad R^0_{ab} = \frac{3}{2}\, \Im m \left\{ (a/\vec{p}_0/b).(b/\vec{m}_0/a) - (a/\vec{p}_0/b).\vec{K}(b/\vec{m}_0/a).\vec{K} \right\}.$$

d) Dans le cas le plus général, enfin, où se superposent le pouvoir rotatoire moléculaire et le pouvoir rotatoire de structure, la surface de gyration du cristal sera définie par les sommes des deux expressions (70) et (71).

7. **Surface de gyration liée à la molécule de Kuhn.** — L'équation (69) jointe aux équations (17) permet de déterminer la surface de gyration liée à une molécule de Kuhn. Nous pouvons écrire en effet, dans le trièdre $Oxyz$ de I, § 2, le vecteur unitaire $\vec{K}$ sous la forme suivante :

$$(72) \qquad \vec{K} = \sin\theta\cos\varphi\,\vec{i} + \sin\theta\sin\varphi\,\vec{j} + \cos\theta\,\vec{k}.$$

Il vient par conséquent, compte tenu de (47) :

$$(73) \quad \begin{cases} (a/\vec{p}/b_1).\vec{K} = a_1\left(\dfrac{n_1+1}{2}\right)^{1/2}(u_1\sin\theta\cos\varphi - u_2\sin\theta\sin\varphi), \\ (b_1/\vec{m}/a).\vec{K} = i\,\dfrac{dh}{4ca_1}\left(\dfrac{n_1+1}{2}\right)^{1/2}(u_2\sin\theta\cos\varphi - u_1\sin\theta\sin\varphi) \end{cases}$$

et des relations analogues pour la transition $a \to b'_1$.

Par suite, la force rotatoire R_1 s'écrira, à l'aide de (17) et (69) :

$$(74) \quad R_1 = \frac{3}{2}\cdot\frac{dh}{4c}\left[u_1u_2\left(1-\frac{1}{2}\sin^2\theta\right) + \frac{u_1^2+u_2^2}{4}\sin^2\theta\sin 2\varphi\right].$$

On a encore :

$$(75) \qquad R_2 = -R_1.$$

En utilisant le pouvoir rotatoire moyen $\bar{\rho}$ défini par (4) et (20), on peut écrire le pouvoir rotatoire dans la direction $\vec{K}(\theta, \varphi)$ sous la forme :

$$(76) \qquad \rho = \frac{3}{2}\bar{\rho}\left[1-\frac{1}{2}\sin^2\theta\left(1-\frac{u_1^2+u_2^2}{2u_1u_2}\sin 2\varphi\right)\right].$$

Cette équation définit complètement la surface de gyration liée à la molécule.

Nous soulignerons une conséquence curieuse de cette équation : on sait que si le couplage des oscillateurs de Kuhn est nul, c'est-à-dire si $k_{12} = 0$, l'équation (9) prouve que $\sin 2\alpha$ est nul également, et que, par suite, le pouvoir rotatoire moyen $\bar{\rho}$ disparaît. Il n'en est pas de même d'une molécule individuelle. En effet, annuler $\sin 2\alpha$ revient à annuler l'une des quantités u_1 ou u_2. Supposons, pour fixer les idées, que l'on ait $\alpha = 0$, c'est-à-dire $u_2 = 0$. L'équation (74) et (75) permettent d'écrire :

$$(77) \qquad R_1 = -R_2 = -\frac{3}{8}\cdot\frac{dh}{4c}u_1^2\sin^2\theta\sin 2\varphi.$$

On voit ainsi que, dans le cas d'oscillateurs non couplés le pouvoir rotatoire dans une direction $\vec{K}$ ne s'annule que si celle-ci est dirigée suivant l'un des axes du trièdre $Oxyz$, c'est-à-dire suivant la direction du mouvement de l'un des deux oscillateurs ou suivant leur perpendiculaire commune. Donc tout autre cas, la rotation individuelle n'est pas nulle : seule la rotation moyenne l'est.

Examinons maintenant ce que devient l'équation (76) dans les deux cas particuliers que nous avons considérés au § 4, pour lesquels il existe une surface de gyration liée au trièdre de propagation. Lorsque l'on a :

$$u_1 = \pm v_2,$$

on peut écrire l'équation (76) :

$$\rho = \frac{3}{2} \bar{\rho} \left[1 - \frac{1}{2} \sin^2 \theta \, (1 \pm \sin 2\varphi) \right]. \tag{78}$$

On voit sur cette équation, que pour ces cas particuliers, le pouvoir rotatoire est maximum lorsque le vecteur $\vec{K}$ coïncide avec l' « axe de gyration » de la molécule, et nul lorsqu'il est parallèle à la perpendiculaire à cet axe située dans le plan xOy.

8. Conclusion. — Nous avons montré que le pouvoir rotatoire d'une molécule individuelle possède trois des caractéristiques essentielles du pouvoir rotatoire moyen que l'on envisage habituellement :

a) Il n'est pas compatible avec la présence dans la molécule d'éléments de symétrie de deuxième espèce.

b) Il est indépendant du sens de propagation de la lumière.

c) Il ne dépend pas non plus de l'orientation dans le plan d'onde de la vibration lumineuse incidente.

Ces trois caractéristiques ne résultent pas, par conséquent, d'une compensation statistique des effets individuels, mais sont attachés à la propriété d'activité optique : *celle-ci ne peut exister sans elles.*

Nous avons envisagé également, pour caractériser l'anisotropie du pouvoir rotatoire naturel, l'existence de deux surfaces de gyration : de la première, liée au trièdre de propagation, nous avons montré qu'elle n'existait pas dans le cas général, mais seulement dans des cas particuliers que nous avons précisés sur la base du modèle moléculaire de Kuhn. De la seconde, liée à la molécule, comme l'est l'ellipsoïde de polarisabilité, nous avons donné les principes caractéristiques dans le cas général et, de façon plus précise, dans le cas d'une molécule de Kuhn.

CHAPITRE II

Théorie générale de l'action d'un champ électrique ou magnétique sur le pouvoir rotatoire naturel d'un milieu isotrope [47].

Nous nous proposons d'examiner les propriétés rotatoires d'un milieu actif dans lequel existe une orientation privilégiée des molécules, par suite de l'application d'un champ extérieur, électrique ou magnétique. Nous supposerons qu'en l'absence de champ appliqué le milieu considéré est isotrope ; cette hypothèse est valable pour les gaz parfaits et, approximativement, pour les liquides. Nous reviendrons dans la troisième partie de ce travail sur les modifications qu'il convient d'apporter à la théorie quand les actions mutuelles des molécules ne peuvent plus être négligées, ce qui est le cas, par exemple, des cristaux paramagnétiques.

Nous examinerons successivement l'action d'un champ parallèle à la direction de propagation de la lumière, puis celle d'un champ perpendiculaire à celle-ci.

I. — Action d'un champ longitudinal.

L'introduction d'une orientation privilégiée au moyen d'un champ extérieur ne produit pas les mêmes effets suivant que les molécules qui constituent le milieu sont douées, ou non, d'un moment permanent. Quand il n'existe pas, dans la molécule, de moment permanent, l'orientation sous l'influence du champ s'exerce de la manière suivante : il apparaît dans la molécule un moment induit qui s'oriente sous l'action du champ appliqué. Quand la molécule est polaire ou paramagnétique, le moment induit est négligeable devant le moment permanent, et c'est celui-ci qui s'oriente sous l'action du champ. Les effets d'orientation sont nettement plus grands dans ce dernier cas.

Nous examinerons d'abord l'action d'un champ électrique sur un milieu composé de molécules non polaires ; puis nous étudierons simultanément l'action d'un champ électrique sur des molécules polaires et celle d'un champ magnétique sur des molécules paramagnétiques.

A. — Action d'un champ électrique sur le pouvoir rotatoire d'un milieu formé de molécules non polaires

L'onde lumineuse incidente induit dans une molécule située dans l'état (a) un moment électrique variable, dont l'expression est donnée par l'équation (1) du chapitre premier. La partie de ce moment qui est à l'origine du pouvoir rotatoire s'écrit :

$$(1) \qquad \overleftarrow{p_a^{(2)}} = -\frac{1}{\pi h}\sum_b \frac{1}{\nu_{ab}^2 - \nu^2}\,\mathfrak{I}m \left\{ (a|\overrightarrow{p}|b)(b|\overrightarrow{m}|a).\overrightarrow{\dot{H}} \right\}.$$

Si nous écrivons :

$$(2) \qquad \overrightarrow{P_{ab}} = (a|\overrightarrow{p}|b)(b|\overrightarrow{m}|a).\overrightarrow{\dot{H}},$$

le problème qui se pose pour nous est le calcul de la valeur moyenne de la composante de $\overrightarrow{P_{ab}}$ dirigée suivant $\overrightarrow{\dot{H}}$ (1). Nous poserons pour simplifier l'écriture :

$$(a|\overrightarrow{p}|b) = \overrightarrow{p_{ab}}, \qquad (b|\overrightarrow{m}|a) = \overrightarrow{m_{ba}};$$

l'expression (2) s'écrit donc :

$$(3) \qquad \overrightarrow{P_{ab}} = \overrightarrow{p_{ab}}(\overrightarrow{m_{ba}}.\overrightarrow{\dot{H}}).$$

1. Calcul de $\overrightarrow{P_{ab}}$. — Soit O un point quelconque de la molécule que nous supposerons fixe. Nous imaginons que tous les vecteurs dont nous examinons l'orientation ont pour origine ce point O ; ceci se justifie par le fait que les mouvements de la molécule que nous considérons dans ce qui suit sont des rotations autour de O.

Nous construisons, avec ce point pour origine, deux trièdres de coordonnées : le premier, OXYZ, est lié à l'onde lumineuse incidente : OX est dirigé suivant le vecteur électrique $\overrightarrow{E}$, OY suivant le vecteur magnétique $\overrightarrow{H}$, OZ suivant le champ appliqué $\overrightarrow{E_0}$. Le second, $Oxyz$, est lié à la molécule : Ox, Oy, Oz sont parallèles aux trois axes

(1) Il faut également tenir compte, comme nous l'avons montré au chap. Ier (II, § 2), de la contribution du moment magnétique induit. Mais le calcul, très analogue à celui que nous faisons ici, aboutit au même résultat. Nous avons donc éliminé le moment magnétique induit pour alléger notre exposé.

principaux de son ellipsoïde de polarisabilité. Dans ce trièdre, les vecteurs $\vec{p}_{ab}$ et $\vec{m}_{ba}$ sont fixes et peuvent s'écrire :

$$
\begin{cases}
\vec{p}_{ab} = p_{ab}(\sin\xi\cos\eta\,\vec{i} + \sin\xi\sin\eta\,\vec{j} + \cos\xi\,\vec{k}), & (4)\\
\vec{m}_{ba} = m_{ba}(\sin x\cos y\,\vec{i} + \sin x\sin y\,\vec{j} + \cos x\,\vec{k}), & (5)
\end{cases}
$$

$\vec{i}, \vec{j}, \vec{k}$ étant 3 vecteurs unitaires portés respectivement par Ox, Oy et Oz. Les angles ξ, η, x et y sont liés par la relation :

$$(6)\qquad \sin x\sin\xi\cos(\eta - y) + \cos x\cos\xi = \cos\gamma_{ab},$$

γ_{ab} étant l'angle fixe que font entre eux $\vec{p}_{ab}$ et $\vec{m}_{ba}$.

Soient θ, φ et ψ les angles d'Euler qui définissent la position de $Oxyz$ par rapport à OXYZ. Le moment induit par le champ appliqué $\vec{E}_0$ a pour expression :

$$(7)\qquad \vec{p}_i = \alpha_1 E_0\sin\theta\sin\varphi\,\vec{i} + \alpha_2 E_0\sin\theta\cos\varphi\,\vec{j} + \alpha_3 E_0\cos\theta\,\vec{k},$$

$\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ étant les polarisabilités principales de la molécule. L'énergie U du moment $\vec{p}_i$ dans le champ $\vec{E}_0$ s'écrit :

$$(8)\quad U = -\frac{1}{2}\vec{p}_i.\vec{E}_0 = -\frac{1}{2}(\alpha_1\sin^2\theta\sin^2\varphi + \alpha_2\sin^2\theta\cos^2\varphi + \alpha_3\cos^2\theta)E_0^2.$$

Le produit $(\vec{m}_{ba}.\dot{\vec{H}})$ qui figure dans (3) a pour valeur :

$$(9)\qquad \vec{m}_{ba}.\dot{\vec{H}} = V.m_{ba}\dot{H},$$

avec :

$$
(10)\quad \begin{cases}
V = \sin x\cos y(\cos\varphi\sin\psi + \sin\varphi\cos\psi\cos\theta)\\
-\sin x\sin y(\sin\varphi\sin\psi - \cos\varphi\cos\psi\cos\theta) - \cos x\cos\psi\sin\theta.
\end{cases}
$$

Nous calculerons maintenant l'expression de la composante de $\vec{P}_{ab}$ dirigée suivant OY, qui intervient seule dans l'expression du pouvoir rotatoire :

$$
(11)\quad \begin{cases}
P_{ab}^{(Y)} = p_{ab}m_{ba}\dot{H}[\sin\xi\cos\eta(\cos\varphi\sin\psi + \sin\varphi\cos\psi\cos\theta)\\
-\sin\xi\sin\eta(\sin\varphi\sin\psi - \cos\varphi\cos\psi\cos\theta) - \cos\xi\cos\psi\sin\theta]V.
\end{cases}
$$

2. Calcul de la valeur moyenne de $P_{ab}^{(Y)}$. — Nous utiliserons la statistique classique de Boltzmann, ce qui, en l'absence de moment permanent, nous paraît justifié. Nous pouvons écrire :

$$(12) \qquad \overline{P_{ab}^{(Y)}} = \frac{\int_{\theta=0}^{\pi}\int_{\varphi=0}^{\pi}\int_{\psi=0}^{2\pi} e^{-\frac{U}{kT}} P_{ab}^{(Y)} \sin\theta d\theta d\varphi d\psi}{\int_{\theta=0}^{\pi}\int_{\varphi=0}^{\pi}\int_{\psi=0}^{2\pi} e^{-\frac{U}{kT}} \sin\theta d\theta d\varphi d\psi}.$$

U est défini par (8), $P_{ab}^{(Y)}$ par (10) et (11). U ne dépend pas de ψ. On peut donc intégrer sans difficulté le numérateur et le dénominateur de (12) par rapport à cette variable ; on obtient :

$$(13) \quad \overline{P_{ab}^{(Y)}} = \frac{1}{2} p_{ab} m_{ba} \dot{H} \frac{\int_{\theta=0}^{\pi}\int_{\varphi=0}^{\pi} e^{-\frac{U(\theta,\varphi)}{kT}} A(\theta,\varphi) \sin\theta d\theta d\varphi}{\int_{\theta=0}^{\pi}\int_{\varphi=0}^{\pi} e^{-\frac{U(\theta,\varphi)}{kT}} \sin\theta d\theta d\varphi} = \frac{1}{2} p_{ab} m_{ba} \dot{H} . \frac{N}{D},$$

avec :

$$(14) \quad \left\{ \begin{aligned} A = {} & \sin\xi \cos\eta \sin x \cos y (\cos^2\varphi + \sin^2\varphi\cos^2\theta) \\ & + \sin\xi\sin\eta\sin x \sin y (\sin^2\varphi + \cos^2\varphi\cos^2\theta) + \cos\xi\cos x \cos^2\theta \\ & - (\sin\xi\cos\eta\sin x\sin y + \sin\xi\sin\eta\sin x\cos y)\cos\varphi\sin\varphi\sin^2\theta \\ & - (\sin\xi\cos\eta\cos x + \cos\xi\sin x\cos y)\sin\varphi\cos\theta\sin\theta \\ & - (\sin\xi\sin\eta\cos x + \cos\xi\sin x\sin y)\cos\varphi\sin\theta\cos\theta. \end{aligned} \right.$$

a) Calcul de N. — Dans tous les cas qui se présentent pratiquement, $\frac{U}{kT}$ est petit devant l'unité et l'on peut développer l'exponentielle en série, en se bornant aux deux premiers termes du développement :

$$(15) \qquad e^{-\frac{U}{kT}} = 1 - \frac{U}{kT}.$$

On peut écrire alors :

$$(16) \qquad N = N_0 + N_1 \frac{E_0^2}{2kT},$$

avec :

$$(17) \qquad N_0 = \int_{\theta=0}^{\pi}\int_{\varphi=0}^{\pi} A(\theta,\varphi) \sin\theta d\theta d\varphi,$$

et, en tenant compte de (8) :

$$(18) \quad \left\{ \begin{aligned} N_1 = \int_{\theta=0}^{\pi}\int_{\varphi=0}^{\pi} A(\theta,\varphi)(\alpha_1 \sin^2\theta\cos^2\varphi + \alpha_2 \sin^2\theta \sin^2\varphi \\ + \alpha_3 \cos^2\theta)\sin\theta d\theta d\varphi. \end{aligned} \right.$$

En remplaçant, dans l'expression de N_0, $A(\theta, \varphi)$ par sa valeur tirée de (14), on trouve, après avoir calculé des intégrales élémentaires :

$$N_0 = \frac{4\pi}{3}[\sin\xi \sin x \cos(\eta - y) + \cos\xi \cos x], \tag{19}$$

et, en tenant compte de (6) :

$$N_0 = \frac{4\pi}{3}\cos\gamma_{ab}. \tag{20}$$

Le calcul de N_1 n'est pas difficile, mais un peu long. On trouve, tous calculs faits :

$$\left\{\begin{aligned} N_1 = \frac{4\pi}{15}\{ & [\alpha_1 + 2(\alpha_2 + \alpha_3)] \sin\xi \cos\eta \sin x \cos y \\ & + [\alpha_2 + 2(\alpha_3 + \alpha_1)] \sin\xi \sin\eta \sin x \sin y \\ & + [\alpha_3 + 2(\alpha_1 + \alpha_2)] \cos\xi \cos x\}, \end{aligned}\right. \tag{21}$$

ou encore, en tenant compte de (6) :

$$\left\{\begin{aligned} N_1 = \frac{8\pi}{15}(\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3)\cos\gamma_{ab} - \frac{4\pi}{15}(& \alpha_1 \sin\xi \cos\eta \sin x \cos y \\ & + \alpha_2 \sin\xi \sin\eta \sin x \sin y + \alpha_3 \cos\xi \cos x). \end{aligned}\right. \tag{22}$$

b) *Calcul de* D. — Le calcul se fait de la même façon. On trouve :

$$D = 2\pi\left[1 + \frac{E_0^2}{6kT}(\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3)\right]. \tag{29}$$

Nous développons le quotient $\frac{N}{D}$ en fonction de $\frac{E_0^2}{kT}$ en nous limitant aux deux premiers termes, ce qui donne :

$$\left\{\begin{aligned} \frac{N}{D} = \frac{2}{3}\cos\gamma_{ab} + \frac{1}{5}\frac{E_0^2}{kT}\Big[& \frac{(\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3)}{3}\cos\gamma_{ab} \\ & -(\alpha_1 \sin\xi \cos\eta \sin x \cos y + \alpha_2 \sin\xi \sin\eta \sin x \sin y + \alpha_3 \cos\xi \cos x)\Big]. \end{aligned}\right. \tag{24}$$

Soient α_{ab} la polarisabilité moyenne de la molécule, c'est-à-dire :

$$\alpha_{ab} = \frac{1}{3}(\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3), \tag{25}$$

et $\vec{b}_1$, $\vec{b}_2$, $\vec{b}_3$ trois vecteurs unitaires portés respectivement par les 3 axes de l'ellipsoïde de polarisabilité ; posons enfin :

$$\delta_{ab}^{(k)} = \frac{\alpha_k}{\alpha_{ab}} \qquad (k = 1, 2, 3). \tag{26}$$

Nous pouvons écrire :

$$\overline{P_{ab}^{(Y)}} = \dot{H}\left\{\frac{1}{3}\vec{p}_{ab}.\vec{m}_{ba} + \frac{1}{30}\alpha_{ab}\frac{E_0^2}{kT}\Big[\vec{p}_{ab}.\vec{m}_{ba} - \sum_k \delta_{ab}^{(k)}(\vec{b}_k.\vec{p}_{ab})(\vec{b}_k.\vec{m}_{ba})\Big]\right\} \tag{27}$$

En nous reportant à la définition de la force rotatoire R_{ab} donnée au chapitre premier et en posant :

$$(28) \qquad R_{ab}^0 = \mathfrak{I}m\left\{(a/\overrightarrow{p}/b).(b/\overrightarrow{m}/a)\right\},$$

il vient :

$$(29) \left\{ \begin{aligned} R_{ab} &= R_{ab}^0 \\ &+ \frac{1}{30}\alpha_{ab}\frac{E_0^2}{kT}\mathfrak{I}m\left\{(a/\overrightarrow{p}/b).(b/\overrightarrow{m}/a) - \sum_k \delta_{ab}^{(k)}\overrightarrow{b_k}.(a/\overrightarrow{p}/b)\overrightarrow{b_k}.(b/\overrightarrow{m}/a)\right\}, \end{aligned} \right.$$

avec $k = 1, 2, 3$.

Examinons ce que devient la formule (32) si l'on suppose que :

$$\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = \alpha_{ab},$$

c'est-à-dire si :

$$\delta_{ab}^{(k)} \equiv 1 \text{ (}^1\text{)}.$$

On peut écrire dans ce cas :

$$\sum_k \overrightarrow{b_k}.(a/\overrightarrow{p}/b)\overrightarrow{b_k}.(b/\overrightarrow{m}/a) = (a/\overrightarrow{p}/b).(b/\overrightarrow{m}/a).$$

Par suite :

$$(30) \qquad R_{ab} = R_{ab}^0.$$

Ce résultat ne dépend pas, d'ailleurs, du nombre de termes conservés dans le développement en série de $e^{-\frac{U}{kT}}$. En effet, on aurait dans ce cas :

$$U = -\frac{1}{2}\alpha_{ab}E_0^2.$$

Par suite :

$$N = N_0 e^{-\frac{1}{2}\alpha_{ab}\frac{E_0^2}{kT}} = \frac{4\pi}{3}\cos\gamma_{ab} e^{-\frac{1}{2}\alpha_{ab}\frac{E_0^2}{kT}},$$

et :

$$D = 4\pi e^{-\frac{1}{2}\alpha_{ab}\frac{E_0^2}{kT}},$$

(1) Cette hypothèse n'est pas incompatible avec l'existence du pouvoir rotatoire, car on sait que le tenseur de gyration est la somme du tenseur de polarisabilité symétrique, qui comprend les coefficients diagonaux α_1, α_2, α_3, et d'un tenseur antisymétrique, qui est équivalent à un vecteur axial. Le pouvoir rotatoire n'est pas nul, si ce dernier ne l'est pas.

d'où :

$$\overline{P_{ab}^{(Y)}} = \frac{1}{3} \dot{H}(\overrightarrow{p_{ab}} . \overrightarrow{m_{ba}}),$$

d'où l'on déduit (30).

Par suite, le champ $\overrightarrow{E_0}$ ne produit une variation du pouvoir rotatoire que si les molécules sont *anisotropes*, au sens habituel du mot.

3. Ordre de grandeur de la variation du pouvoir rotatoire. — En se bornant à la contribution de la bande correspondant à la transition $(a \rightarrow b)$, on peut écrire d'après (29) :

(31) $$\left(\frac{\Delta \rho}{\rho}\right)_{ab} = \frac{R_{ab} - R_{ab}^0}{R_{ab}^0} = \frac{1}{30} \alpha_{ab} \chi_{ab} \frac{E_0^2}{kT},$$

avec :

(32) $$\chi_{ab} = 1 - \frac{\sum_k \mathfrak{Im} \left\{ \delta_{ab}^{(k)} \overrightarrow{b_k} . (a/\overrightarrow{p}/b) \overrightarrow{b_k} . (b/\overrightarrow{m}/a) \right\}}{\mathfrak{Im} \left\{ (a/\overrightarrow{p}/b) . (b/\overrightarrow{m}/a) \right\}}.$$

χ_{ab} étant compris entre 0 et 1, nous prendrons, pour fixer les idées $\chi_{ab} = \frac{1}{2}$, et :

(33) $$\frac{4\pi}{3} N \alpha_{ab} = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2},$$

où N est le nombre de molécules par centimètre cube, c'est-à-dire :

(34) $$N = \frac{\mathcal{N}}{M} d,$$

$\mathcal{N}$ étant le nombre d'Avogadro, d la densité et M la masse moléculaire. En prenant, par exemple, $n = 1,5$, $M = 150$ et $d = 1,5$, on obtient :

(35) $$\left(\frac{\Delta \rho}{\rho}\right)_{ab} = 1,41 . 10^{-10} . \frac{E_0^2}{T}.$$

Pour $T = 300°$ et $E_0 = 30\,000$ volts/cm. = 100 u. e. s., on aurait :

(36) $$\left(\frac{\Delta \rho}{\rho}\right)_{ab} = 0,47 . 10^{-8},$$

variation absolument impossible à déceler expérimentalement. Pour obtenir une variation relative de 1/1 000, ce qui représente, compte tenu de l'ordre de grandeur moyen du pouvoir rotatoire naturel, la limite des possibilités expérimentales, il faudrait se placer, avec le même champ de 30 000 volts/cm., à la température absolue de $1,4 . 10^{-3}\, d°$, température que l'on sait réaliser, mais qu'il ne faut pas songer actuellement à utiliser comme bain thermostatique.

On voit donc qu'en l'absence de moment permanent, une modification, sous l'action d'un champ électrique, des propriétés rotatoires d'un milieu isotrope est impossible à déceler, quelles que soient les conditions expérimentales.

B. — Action d'un champ électrique ou magnétique sur le pouvoir rotatoire des molécules douées d'un moment permanent

Nous ne séparerons pas, dans la mesure du possible, l'action d'un champ électrique extérieur sur les propriétés rotatoires d'un milieu polaire de celle d'un champ magnétique extérieur sur l'activité optique d'un milieu paramagnétique. L'étude générale de ces deux phénomènes conduit, en effet, à des calculs identiques. Quand il deviendra nécessaire d'adopter un modèle moléculaire particulier, nous limiterons notre étude aux molécules paramagnétiques soumises à l'action d'un champ magnétique extérieur.

Nous appelons $\vec{\mu}$ le moment permanent et $\vec{H}_0$ le champ appliqué, dirigé, comme précédemment, suivant la normale à la surface d'onde incidente. Remarquons d'abord que l'existence du moment permanent ne modifie pas la valeur individuelle du pouvoir rotatoire d'une molécule; en effet, ce sont les parties variables en fonction du temps des moments électrique et magnétique de la molécule qui interviennent dans les formules (1) du chapitre premier, c'est-à-dire comme nous l'avons souligné, les moments induits dans la molécule par l'onde lumineuse incidente.

Il nous faut, comme précédemment, calculer la valeur moyenne du vecteur $\vec{P}_{ab}$, défini par l'équation (3), suivant la direction du champ magnétique $\vec{H}$.

1. Expression de $\overline{P_{ab}^{(Y)}}$. — Nous introduisons à nouveau le trièdre OXYZ lié à l'onde lumineuse incidente. Par contre, nous lions à la molécule deux trièdres rectangulaires différents. Le premier, $Ox_0y_0z_0$, est lié rigidement au moment permanent $\vec{\mu}$: Oz_0 est dirigé suivant $\vec{\mu}$; Ox_0 et Oy_0 sont choisis de telle façon que, $\vec{\mu}$ étant maintenu fixe, le champ magnétique $\vec{H}$ soit situé dans le plan x_0Oz_0. Le second $Oxyz$ est tel que Oz coïncide avec Oz_0, Ox et Oy étant choisis arbitrairement dans le plan x_0Oy_0. Nous considérerons successivement deux mouvements de la molécule. Dans le premier, $\vec{\mu}$ est fixé, et la molécule tourne autour de lui. Ce mouvement se traduit par une rotation du trièdre $Oxyz$ autour de son axe fixe Oz. Dans le second,

le moment permanent se déplace dans le trièdre OXYZ ; ce mouvement se traduit par un déplacement du trièdre $Ox_0y_0z_0$ par rapport à OXYZ.

Soient θ et φ la colatitude et la longitude qui définissent $\vec{\mu}$ dans le trièdre OXYZ (fig. 3). Les formules de passage de $Ox_0y_0z_0$ à OXYZ sont les suivantes :

$$(37)\quad \begin{cases} \vec{i}_0 = \frac{1}{\sin\alpha}(\cos\theta\,\vec{I} - \sin\theta\cos\varphi\,\vec{K}) \\ \vec{j}_0 = -\frac{1}{\sin\alpha}[\sin^2\theta\sin\varphi\cos\varphi\,\vec{I} - (1-\sin^2\theta\sin^2\varphi)\vec{J} \\ \qquad\qquad + \sin\theta\cos\theta\sin\varphi\,\vec{K}] \\ \vec{k}_0 = \sin\theta\cos\varphi\,\vec{I} + \sin\theta\sin\varphi\,\vec{J} + \cos\theta\,\vec{K}. \end{cases}$$

L'angle α est lié à θ et φ par la relation :

$$(38)\qquad \cos\alpha = \sin\theta\sin\varphi.$$

Nous négligeons l'action du champ appliqué sur le moment induit par lui dans la molécule, et ne considérons que l'action du champ sur le moment permanent. La probabilité d'orientation de ce dernier est indépendante d'une rotation de la molécule autour de $\vec{\mu}$. Nous calculerons donc d'abord la valeur moyenne de $\vec{P}_{ab}$ étendue à toutes les positions de $Oxyz$ par rapport à $Ox_0y_0z_0$. Dans ce dernier trièdre, on peut écrire $\vec{p}_{ab}$ et $\vec{m}_{ba}$ de la façon suivante :

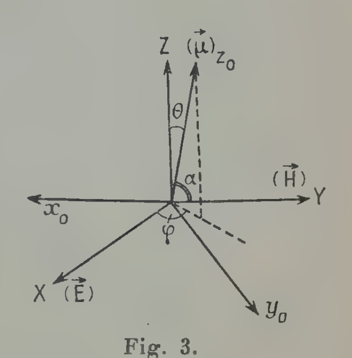


Fig. 3.

Le moment $\vec{\mu}$ dans les trièdres $Ox_0y_0z_0$ et OXYZ.

$$(39)\qquad \vec{p}_{ab} = p_{ab}(\sin\xi\cos\eta\,\vec{i}_0 + \sin\xi\sin\eta\,\vec{j}_0 + \cos\xi\,\vec{k}_0),$$

$$(40)\qquad \vec{m}_{ba} = m_{ba}(\sin x\cos y\,\vec{i}_0 + \sin x\sin y\,\vec{j}_0 + \cos x\,\vec{k}_0).$$

De même, on peut écrire le vecteur $\vec{H}$:

$$(41)\qquad \vec{H} = H(\sin\alpha\,\vec{j}_0 + \cos\alpha\,\vec{k}_0).$$

Les angles ξ, η, x et y sont toujours liés par l'équation (6). Lorsque le trièdre $Oxyz$ se déplace comme nous l'avons dit, les angles ξ et x

demeurent constants, ainsi que γ_{ab}. Par suite, l'angle $\varphi - \eta$ l'est aussi. Nous poserons :

$$\varphi - \eta = t, \tag{42}$$

et, par conséquent :

$$\cos t = \frac{\cos \gamma_{ab} - \cos \xi \cos x}{\sin \xi \sin x}. \tag{43}$$

En projetant $\overrightarrow{P_{ab}}$ sur les axes de $Ox_0y_0z_0$, on peut écrire :

$$\left\{\begin{aligned} \overrightarrow{P_{ab}} = p_{ab} m_{ba} \dot{H} & (\sin \xi \sin y \sin \alpha + \cos x \cos \alpha) \\ & \times (\sin \xi \cos \eta \, \overrightarrow{i_0} + \sin \xi \sin \eta \, \overrightarrow{j_0} + \cos \xi \, \overrightarrow{k_0}). \end{aligned}\right. \tag{44}$$

Quand y varie de o à 2π, l'expression moyenne de $\overrightarrow{P_{ab}}$ se simplifie, et l'on obtient :

$$\left\{\begin{aligned} \overline{\overrightarrow{P_{ab}}} = \tfrac{1}{2} p_{ab} m_{ba} \dot{H} & (\sin \xi \sin x \sin t \, \overline{\sin \alpha} \, \overrightarrow{i_0} \\ & + \sin \xi \sin x \cos t \, \overline{\sin \alpha} \, \overrightarrow{j_0} + 2 \cos \xi \cos x \, \overline{\cos \alpha} \, \overrightarrow{k_0}). \end{aligned}\right. \tag{45}$$

Si nous revenons maintenant au trièdre OXYZ, nous pouvons écrire, en utilisant les formules (37) et (38) :

$$\overline{\overrightarrow{P_{ab}}} = \tfrac{1}{2} p_{ab} m_{ba} \dot{H} [\overline{A(\theta, \varphi)} \, \overrightarrow{I} + \overline{B(\theta, \varphi)} \, \overrightarrow{J} + \overline{C(\theta, \varphi)} \, \overrightarrow{K}], \tag{46}$$

où nous avons posé :

$$\left\{\begin{aligned} A(\theta, \varphi) &= \sin \xi \sin x \sin t \cos \theta - \sin \xi \sin x \cos t \sin^2 \theta \sin \varphi \cos \varphi \\ &\qquad + 2 \cos \xi \cos x \sin^2 \theta \sin \varphi \cos \varphi, \\ B(\theta, \varphi) &= \sin \xi \sin x \cos t (1 - \sin^2 \theta \sin^2 \varphi) \\ &\qquad + 2 \cos \xi \cos x \sin^2 \theta \sin^2 \varphi, \\ C(\theta, \varphi) &= - \sin \xi \sin x \sin t \sin \theta \cos \varphi \\ &\quad - \sin \xi \sin x \cos t \sin \theta \cos \theta \sin \varphi + 2 \cos \xi \cos x \cos \theta \sin \theta \sin \varphi. \end{aligned}\right. \tag{47}$$

L'énergie du moment $\overrightarrow{\mu}$ dans le champ $\overrightarrow{H_0}$ ne dépend que de l'angle θ. Par suite, on peut simplifier les formules (47) en calculant immédiatement les valeurs moyennes des termes où figure l'angle φ. On obtient :

$$\left\{\begin{aligned} \overline{A(\theta, \varphi)} &= \sin \xi \sin x \sin t \, \overline{\cos \theta}, \\ \overline{B(\theta, \varphi)} &= \tfrac{1}{2} \sin \xi \sin x \cos t \, (1 + \overline{\cos^2 \theta}) + \cos \xi \cos x \, (1 - \overline{\cos^2 \theta}), \\ \overline{C(\theta, \varphi)} &= 0. \end{aligned}\right. \tag{48}$$

Seule, la composante de $\overrightarrow{P}_{ab}$ suivant OY donne lieu au pouvoir rotatoire. Nous écrirons donc :

(49) $$\overline{P_{ab}^{(Y)}} = \frac{1}{2} B p_{ab} m_{ba} \dot{H},$$

où, compte tenu de l'équation (43), on peut écrire B de la manière suivante :

(50) $$B = \frac{1}{2} [\cos \gamma_{ab}(1 + \overline{\cos^2 \theta}) + \cos \xi \cos x (1 - 3 \overline{\cos^2 \theta})].$$

Il reste à calculer $\overline{\cos^2 \theta}$.

2. Calcul de $\overline{\cos^2 \theta}$. — Il est nécessaire, pour effectuer ce calcul, d'adopter un modèle moléculaire particulier. Nous l'effectuerons dans le cas de l'action d'un champ magnétique sur des molécules paramagnétiques. Celles-ci sont supposées rigides et libres d'effectuer des rotations dans toutes les directions. Pour le calcul en champ électrique, on pourra se reporter au livre de M. Van Vleck [82], chapitres VI et VII, où différents modèles moléculaires sont étudiés.

L'état (a), dans lequel nous avons supposé la molécule, est défini par trois nombres quantiques n, m et j. L'énergie de la molécule dans le champ H_0 peut se mettre sous la forme :

(51) $$W_{nmj} = W_{nmj}^{(0)} + W_{nmj}^{(1)} H_0 + W_{nmj}^{(2)} H_0^2 + \ldots$$

Dans le cas d'une molécule rigide et libre, cette expression se réduit à :

(52) $$W_{nmj} = W_0 - \frac{m\mu}{j} H_0,$$

où W_0 est l'énergie en l'absence de champ, m la composante du moment de quantité de mouvement dans la direction de H_0, mesurée en unités quantiques $\frac{h}{2\pi}$. Par suite :

(53) $$\cos \theta = \frac{m}{j}.$$

Le nombre quantique m peut prendre les valeurs : $-j, -j+1, \ldots, j-1, j$. On en déduit :

(54) $$\overline{\cos \theta} = \frac{\sum_{m=-j}^{+j} \frac{m}{j} e^{-\frac{1}{kT}\left(W_0 - \frac{m\mu}{j} H_0\right)}}{\sum_{m=-j}^{+j} \frac{m}{j} e^{-\frac{1}{kT}\left(W_0 - \frac{m\mu}{j} H_0\right)}} = \frac{\sum_{m=-j}^{+j} \frac{m}{j} e^{-\frac{m}{j} u}}{\sum_{m=-j}^{+j} e^{-\frac{m}{j} u}},$$

où l'on a posé :

(55) $$u = \frac{\mu H_0}{kT}.$$

On sait que $\overline{\cos\theta}$ est égal à la « fonction de Brillouin » :

(56) $$B_j^{(1)}(u) = \frac{2j+1}{2j}\coth\frac{2j+1}{2j}u - \frac{1}{2j}\coth\frac{u}{2j}.$$

$B_j^{(1)}(u)$ est une fonction impaire, qui change de signe quand on remplace u par $-u$. Elle intervient, comme on sait, dans le calcul de la susceptibilité magnétique des molécules et des ions libres [82].

Pour calculer $\overline{\cos^2\theta}$, nous poserons :

(57) $$\Sigma_\nu = \sum_{m=-j}^{+j}\left(\frac{m}{j}\right)^\nu e^{\frac{m}{j}u}.$$

On a par conséquent :

(58) $$\overline{\cos^2\theta} = \frac{\Sigma_2}{\Sigma_0} = \frac{1}{\Sigma_0}\times\frac{d^2\Sigma_0}{du^2}.$$

Un calcul élémentaire fournit la relation :

(59) $$\Sigma_0 = 1 + 2\sum_{m=1}^{+j}\mathrm{ch}\,\frac{m}{j}u = \frac{\mathrm{sh}\,\frac{2j+1}{2j}u}{\mathrm{sh}\,\frac{u}{2j}}.$$

Si l'on pose :

(60) $$\overline{\cos^2\theta} = B_j^{(2)}(u),$$

on obtient, en tenant compte de (56) et (58) :

(61) $$B_j^{(2)}(u) = \frac{j+1}{j} - \frac{1}{j}\coth\frac{u}{2j}B_j^{(1)}(u).$$

$B_j^{(2)}$ est une fonction paire, invariante dans le changement de u en $-u$.

Les équations (49), (50) et (60) permettent d'écrire la force rotatoire R_{ab} sous la forme :

(62) $$R_{ab} = \frac{3}{4}\left\{[1 + B_j^{(2)}(u)]R_{ab}^0 + [1 - 3B_j^{(2)}(u)]K_{ab}\right\},$$

où l'on a posé :

(63) $$R_{ab}^0 = \mathfrak{I}m\left\{(a|\vec{p}|b).(b|\vec{m}|a)\right\},$$

(64) $$K_{ab} = \frac{1}{\mu^2}\mathfrak{I}m\left\{\vec{\mu}.(a|\vec{p}|b)\,\vec{\mu}.(b|\vec{m}|a)\right\}.$$

La formule (62) montre que l'on a :

(65) $$R_{ab} = R^0_{ab},$$

si R^0_{ab} et K_{ab} sont liés par la relation :

(66) $$R^0_{ab} = 3K_{ab},$$

ou encore, avec les notations que nous avons adoptées :

(67) $$\cos \xi \cos x = \frac{1}{3} \cos \gamma_{ab}.$$

3. Comportement de R_{ab} pour les faibles valeurs de u. — Nous pouvons développer dans ce cas $B^{(2)}_j(u)$ en série, en nous limitant aux deux premiers termes du développement. Il vient :

(68) $$B^{(2)}_j(u) = \frac{1}{3} \frac{j+1}{j} \left[1 + \frac{1}{30} \frac{(2j+3)(2j-1)}{j^2} u^2\right],$$

et par suite :

(69) $$R_{ab} = R^0_{ab} + \frac{1}{4j}(R^0_{ab} - 3K_{ab}) + \frac{1}{120} \frac{(j+1)(2j+3)(2j-1)}{j^3}(R^0_{ab} - 3K_{ab})\left(\frac{\mu H_0}{kT}\right)^2.$$

On voit sur cette expression que, pour les faibles valeurs de $\frac{\mu H_0}{kT}$, la variation du pouvoir rotatoire sous l'action du champ est proportionnelle au carré de H_0.

Il convient de remarquer également que, si l'on fait tendre H_0 vers zéro, R_{ab} ne tend vers R^0_{ab} que pour les grandes valeurs de j. Cette difficulté est classique dans l'ancienne théorie quantique. On sait que la mécanique ondulatoire parvient à rétablir la valeur $\frac{1}{3}$ de $\overline{\cos^2 \theta}$ en l'absence de champ, en écrivant, au lieu de (55) :

(55 *bis*) $$u = \frac{j}{j+1} \frac{\mu H_0}{kT}.$$

On obtient dans ces conditions :

(61 *bis*) $$B^{(2)}_j(u) = 1 - \frac{1}{2j} \coth \frac{u}{2j} B^{(1)}_j(u),$$

et, par suite, le développement en série de (68) donne :

(68 *bis*) $$B^{(2)}_j(u) = \frac{1}{3}\left[1 + \frac{1}{30} \cdot \frac{(2j+3)(2j-1)}{j^2} u^2\right],$$

et :

(69 *bis*) $$R_{ab} = R^0_{ab} + \frac{1}{120} \frac{(2j+3)(2j-1)}{j(j+1)}(R^0_{ab} - 3K_{ab})\left(\frac{\mu H_0}{kT}\right)^2.$$

Nous calculerons, à l'aide de cette formule, l'ordre de grandeur de la variation du pouvoir rotatoire sous l'action du champ H_0, en prenant le cas classique où $j \to +\infty$. Si l'on se borne à la contribution au pouvoir rotatoire due à la bande correspondant à la transition $(a \to b)$, on peut écrire :

$$\left(\frac{\Delta\rho}{\rho}\right)_{ab} = \frac{1}{30}\pi_{ab}\left(\frac{\mu H_0}{kT}\right)^2, \tag{70}$$

avec :

$$\pi_{ab} = 1 - \frac{3K_{ab}}{R^0_{ab}}. \tag{71}$$

Prenons, pour fixer les idées, $\pi_{ab} = \frac{1}{2}$, et :

$$\mu = 5\mu_B = \frac{5he}{4\pi mc},$$

μ_B étant le magnéton de Bohr. Il vient :

$$\left(\frac{\Delta\rho}{\rho}\right)_{ab} = 1{,}88 . 10^{-9}\frac{H_0^2}{T^2}. \tag{72}$$

Pour $T = 300°$ ou $H_0 = 30\,000$ gauss, on aurait :

$$\left(\frac{\Delta\rho}{\rho}\right)_{ab} = 1{,}88 . 10^{-5}. \tag{73}$$

Cette variation est encore trop petite pour être décelée expérimentalement. Mais pour atteindre une variation relative de $\frac{1}{1\,000}$, il suffit, avec le même champ de 30 000 gauss, de se placer à une température absolue de $41°1$. On voit donc qu'à condition d'appliquer le champ H_0 à une température suffisamment basse, une variation de la rotation naturelle peut être décelée. Il convient de remarquer cependant que nous avons établi notre théorie en supposant que, dans le milieu considéré, les molécules sont capables de se mouvoir librement. Ceci n'est pas le cas des corps solides, qui pourtant peuvent seuls être étudiés aux basses températures. Nous reviendrons dans la troisième partie sur cette difficulté.

4. **Comportement de R_{ab} à la saturation.** — Lorsque u augmente indéfiniment, $B_j^{(2)}(u)$ tend vers l'unité. La valeur correspondante de de R_{ab} est :

$$R_{ab} = \frac{3}{2}(R^0_{ab} - K_{ab}). \tag{74}$$

Les moments permanents de toutes les molécules qui composent le milieu sont, dans ce cas, orientés parallèlement au champ appliqué. On peut écrire par ailleurs :

$$(75) \qquad \frac{1}{R^0_{ab}} \frac{d}{du}(R_{ab}) = \frac{3}{4} \pi_{ab} \frac{dB_j^{(2)}(u)}{du}.$$

On voit, par conséquent, que le pouvoir rotatoire croît en valeur absolue si π_{ab} est positif, et décroît en valeur absolue s'il est négatif.

La figure 4 représente la variation du pouvoir rotatoire en fonction de $u = \frac{\mu H_0}{kT}$, dans le cas typique où π_{ab} est négatif, avec $\pi_{ab} = -4$ et $j = \infty$.

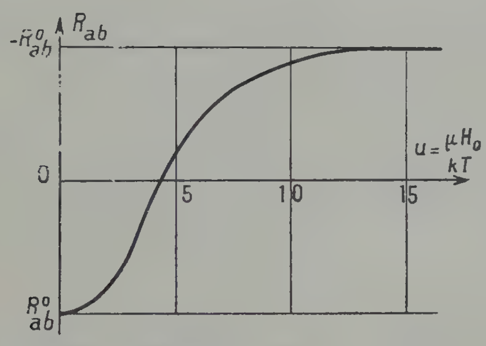


Fig. 4. — Variation de R_{ab} en fonction du champ appliqué.

Remarquons enfin que l'équation (74) fournit la valeur du pouvoir rotatoire moyen d'une molécule individuelle quand la direction de propagation de la lumière coïncide avec celle du moment permanent. Une généralisation immédiate montre qu'en l'absence de champ, la force rotatoire dans une direction quelconque définie par le vecteur unitaire $\vec{K}$ est donnée par la relation :

$$(76) \qquad R_{ab} = \frac{3}{2} \Im m \{ (a/\vec{p}/b).(b/\vec{m}/a) - (a/\vec{p}/b).\vec{K}(b/\vec{m}/a).\vec{K} \}.$$

Il ne faut pas perdre de vue cependant que cette valeur résulte d'une moyenne étendue à toutes les positions de la molécule qui se déduisent l'une de l'autre par rotation autour de $\vec{K}$.

On remarquera que l'équation (76) est identique à l'équation (69) du chapitre premier, qui donne la force rotatoire d'une molécule fixe, lorsque la direction de propagation de la lumière est représentée par le vecteur $\vec{K}$. Il résulte de cette identité que la « surface de gyration

moyenne » liée au trièdre de propagation, dont nous avons parlé au chapitre premier (II, § 3), a exactement la même forme que la « surface de gyration » liée à la molécule.

II. — Action d'un champ traversal.

Nous nous bornerons ici au cas des molécules douées d'un moment permanent. Il nous faut calculer à nouveau la valeur moyenne de la projection de $\vec{P}_{ab}$ défini par l'équation (3), suivant la direction du champ magnétique $\vec{H}$ de l'onde lumineuse incidente.

1. Rotation moyenne produite par une molécule. — Nous introduisons encore les trièdres $Ox_0y_0z_0$ et $Oxyz$ liés à la molécule et définis de la même façon qu'à la page 33. Par contre, le trièdre $OX_1Y_1Z_1$ lié à l'onde lumineuse est différent de OXYZ : OX_1 est dirigé suivant la normale à la surface d'onde ; OZ_1 suivant le champ appliqué $\vec{H}_0$ et OY_1 est choisi de façon que le trièdre $OX_1Y_1Z_1$ soit direct. Le vecteur $\vec{H}$ est situé dans le plan d'onde, et fait l'angle β avec $\vec{H}_0$ (fig. 5).

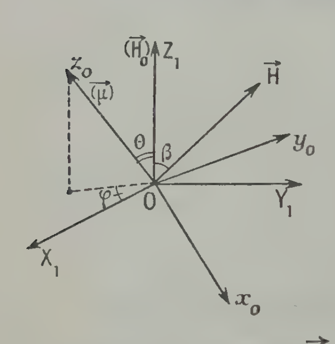


Fig. 5. — Le moment $\vec{\mu}$ dans les trièdres $Ox_0y_0z_0$ et $OX_1Y_1Z_1$.

Soient θ et φ la colatitude et la longitude qui définissent $\vec{\mu}$ dans le trièdre $OX_1X_1Z_1$. Les formules de passage de $Ox_0y_0z_0$ à $O_1X_1Y_1Z_1$, sont les suivantes :

$$(77)\quad \begin{cases} \vec{i}_0 = \frac{1}{\sin\alpha}\left[-(\sin\theta\sin\varphi\cos\beta + \cos\theta\sin\beta)\vec{I}_1 \right. \\ \qquad \left. + \sin\theta\cos\varphi\cos\beta\,\vec{J}_1 + \sin\theta\cos\varphi\sin\beta\,\vec{K}_1\right], \\ \vec{j}_0 = \frac{1}{\sin\alpha}\left\{\sin\theta\cos\varphi(\sin\theta\sin\varphi\sin\beta - \cos\theta\cos\beta)\vec{I}_1 \right. \\ \qquad - [\sin\theta\cos\theta\sin\varphi\cos\beta + \sin\beta(1 - \sin^2\theta\sin^2\varphi)]\vec{J}_1 \\ \qquad \left. + (\sin\theta\cos\theta\sin\varphi\sin\beta + \sin^2\theta\cos\beta)\vec{K}_1\right\}, \\ \vec{k}_0 = \sin\theta\cos\varphi\,\vec{I}_1 + \sin\theta\sin\varphi\,\vec{J}_1 + \cos\theta\,\vec{K}_1, \end{cases}$$

$\vec{I}_1$, $\vec{J}_1$, $\vec{K}_1$ étant trois vecteurs unitaires portés par OX_1, OY_1 et OZ_2.

Les angles α, β, θ et φ sont liés par la relation :

$$(78)\qquad \cos\alpha = \cos\theta\cos\beta - \sin\theta\sin\varphi\sin\beta.$$

Dans le trièdre $OX_1Y_1Z_1$, on peut exprimer $\vec{H}$ de la façon suivante :

$$\vec{H} = -\sin\beta\vec{J_1} + \cos\beta\vec{K_1}. \tag{79}$$

Dans le trièdre $Ox_0y_0z_0$, les vecteurs $\vec{p_{ab}}$, $\vec{m_{ba}}$ et $\vec{H}$ sont toujours définis par les équations (39) à (41). La valeur moyenne de $\vec{P_{ab}}$, quand le trièdre $Oxyz$ effectue une rotation autour de Oz_0, est fournie par (45). Compte tenu des formules de passage (77), elle peut s'écrire :

$$\overline{\vec{P_{ab}}} = \frac{1}{2} p_{ab} m_{ba} \dot{H} [\overline{A_1(\theta, \varphi)}\vec{I_1} + \overline{B_1(\theta, \varphi)}\vec{J_1} + \overline{C_1(\theta, \varphi)}\vec{K_1}], \tag{80}$$

où nous avons posé :

$$(81) \left\{ \begin{array}{l} A_1(\theta, \varphi) = -\sin\xi\sin x\sin t\,(\sin\theta\sin\varphi\cos\beta + \cos\theta\sin\beta) \\ \quad -\sin\xi\sin x\cos t\,(\sin\theta\cos\theta\cos\varphi\cos\beta - \sin^2\theta\sin\varphi\cos\varphi\sin\beta) \\ \quad +2\cos\xi\cos x\,(\sin\theta\cos\theta\cos\varphi\cos\beta - \sin^2\theta\sin\varphi\cos\varphi\sin\beta), \end{array} \right.$$

$$(82) \left\{ \begin{array}{l} B_1(\theta, \varphi) = \sin\xi\sin x\sin t\sin\theta\cos\varphi\cos\beta \\ \quad -\sin\xi\sin x\cos t\,[\sin\theta\cos\theta\sin\varphi\cos\beta + \sin\beta(1 - \sin^2\theta\sin^2\varphi)] \\ \quad +2\cos\xi\cos x\,(\sin\theta\cos\theta\sin\varphi\cos\beta - \sin^2\theta\sin^2\varphi\sin\beta), \end{array} \right.$$

$$(83) \left\{ \begin{array}{l} C_1(\theta, \varphi) = \sin\xi\sin x\sin t\sin\theta\cos\varphi\sin\beta \\ \quad\quad + \sin\xi\sin x\cos t\,(\sin\theta\cos\theta\sin\varphi\sin\beta + \cos^2\theta\sin\beta) \\ \quad\quad + 2\cos\xi\cos x\,(\cos\theta\cos\beta - \sin\theta\sin\varphi\sin\beta). \end{array} \right.$$

La probabilité d'orientation de la molécule dans le champ H_0 étant indépendante de φ, on peut simplifier immédiatement les expressions de A_1, B_1, C_1 en calculant les valeurs moyennes des facteurs qui contiennent l'angle φ. On obtient :

$$(84) \left\{ \begin{array}{l} \overline{A_1(\theta, \varphi)} = -\sin\xi\sin x\sin t\sin\beta\,\overline{\cos\theta}, \\ \overline{B_1(\theta, \varphi)} = -\sin\xi\sin x\cos t\sin\beta\left(1 - \frac{1}{2}\overline{\sin^2\theta}\right) \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad - \cos\xi\cos x\sin\beta\,\overline{\sin^2\theta}, \\ \overline{C_1(\theta, \varphi)} = \sin\xi\sin x\cos t\cos\beta\,\overline{\sin^2\theta} + 2\cos\xi\cos x\cos\beta\,\overline{\cos^2\theta}. \end{array} \right.$$

Seule, la projection de $\vec{P_{ab}}$ suivant $\vec{H}$ donne lieu au pouvoir rotatoire. Nous écrirons donc :

$$\overline{P_{ab}(\dot{H})} = \frac{1}{2} Q_{ab}(\beta, \theta) p_{ab} m_{ba} \dot{H}, \tag{85}$$

où, compte tenu de (43), $Q_{ab}(\beta, \theta)$ s'écrit :

$$(86) \left\{ \begin{array}{l} Q_{ab}(\beta, \theta) = \frac{1}{2}[\cos\gamma_{ab}(1 + \overline{\cos^2\theta}) + \cos\xi\cos x\,(1 - 3\,\overline{\cos^2\theta}) \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad + \cos^2\beta\,(\cos\gamma_{ab} - 3\cos\xi\cos x)(1 - 3\,\overline{\cos^2\theta})]. \end{array} \right.$$

La valeur de $\overline{\cos^2\theta}$ a été calculée à I, B, § 2, équations (60) et (61). La force rotatoire en champ transversal $R_{ab}^{(T)}$ peut donc s'écrire :

$$(87)\quad \left\{ \begin{aligned} R_{ab}^{(T)} = \frac{3}{4} R_{ab}^{0} \{ [1 + B_j^{(2)}(u)] + \cos^2\beta [1 - 3B_j^{(2)}(u)] \} \\ + \frac{3}{4} K_{ab}(1 - 3\cos^2\beta)[1 - 3B_j^{(2)}(u)], \end{aligned} \right.$$

où R_{ab}^{0} et K_{ab} sont définis par les équations (63) et (64).

$R_{ab}^{(T)}$ dépend donc de l'angle β que fait le champ appliqué $\overrightarrow{H}_0$ avec le champ magnétique $\overrightarrow{H}$ de l'onde incidente. Il est plus commode de l'exprimer en fonction de l'angle ω que fait le champ appliqué avec le vecteur électrique qui définit la vibration incidente polarisée rectilignement :

$$(88)\quad \left\{ \begin{aligned} R_{ab}^{(T)} = \frac{3}{4} \{ R_{ab}^{0}[1 + B_j^{(2)}(u)] + K_{ab}[1 - 3B_j^{(2)}(u)] \} \\ + \frac{3}{4} \sin^2\omega (R_{ab}^{0} - 3K_{ab})[1 - 3B_j^{(2)}(u)]. \end{aligned} \right.$$

Si nous appelons $R_{ab}^{(L)}$ la forme rotatoire correspondant à la même valeur H_0 du champ appliqué parallèlement à la direction de propagation, on peut écrire, en tenant compte de (62) et (71) :

$$(89)\qquad R_{ab}^{(T)} = R_{ab}^{(L)} + \frac{3}{4} \pi_{ab} R_{ab}^{0} [1 - 3B_j^{(2)}(u)] \sin^2\omega.$$

Sous cette forme, on voit que, pour une même valeur absolue du champ appliqué, la force rotatoire en champ transversal est égale à celle en champ longitudinal quand la vibration lumineuse incidente est parallèle aux lignes de force. Si π_{ab} est positif, elle diminue avec l'angle ω ; dans le cas contraire elle augmente.

Comme pour le cas du champ longitudinal, on a :

$$R_{ab}^{(T)} = R_{ab}^{0}$$

si :

$$\cos\xi \cos x = \frac{1}{3} \cos\gamma_{ab}.$$

Pour les faibles valeurs de u, on peut écrire, compte tenu de (69 *bis*) :

$$(90)\qquad R_{ab}^{(T)} - R_{ab}^{(L)} = -\frac{1}{40} \frac{(2j+3)(2j-1)}{j^2} \pi_{ab} R_{ab}^{0} \sin^2\omega \times \left(\frac{\mu H_0}{kT}\right)^2.$$

Les formules (89) et (90) montrent que la variation du pouvoir rotatoire en champ transversal est sensiblement du même ordre de grandeur que celle en champ longitudinal.

A la saturation, $R_{ab}^{(T)}$ a pour valeur :

$$(91)\qquad R_{ab}^{(T)} = R_{ab}^{(L)} - \frac{3}{2} \pi_{ab} R_{ab}^{0} \sin^2\omega,$$

ou encore :

(92) $$R_{ab}^{(T)} = R_{ab}^{0} + \frac{1}{2}(1 - 3\sin^2\omega)(R_{ab}^{0} - 3K_{ab}).$$

Par une généralisation immédiate de cette équation, on obtient la valeur de la rotation moyenne perpendiculairement à la direction définie par le vecteur unitaire $\vec{K}$, la moyenne étant étendue à toutes les positions de la molécule qui se déduisent l'une de l'autre par une rotation autour de $\vec{K}$:

(93) $$\left\{ \begin{aligned} (R_{ab})_{\perp} &= \frac{3}{2}\,\Im m \left\{ (a/\vec{p}/b).(b/\vec{m}/a) - (a/\vec{p}/b).\vec{K}(b/\vec{m}/a).\vec{K} \right\} \\ &- \frac{3}{2E^2}\,\Im m \left\{ (a/\vec{p}/b).(b/\vec{m}/a) - 3(a/\vec{p}/b).\vec{K}(b/\vec{m}/a).\vec{K} \right\} (\vec{K}.\vec{E})^2, \end{aligned} \right.$$

$\vec{E}$ étant le vecteur électrique de l'onde incidente.

2. Rotation produite par un ensemble de molécules. — La force rotatoire $R_{ab}^{(T)}$ définie par l'équation (88) correspond à la valeur moyenne du pouvoir rotatoire d'une molécule individuelle. Celle-ci peut d'ailleurs s'écrire si on se limite à une seule transition $(a \rightarrow b)$:

(94) $$r_{ab} = \frac{16\pi^2}{3hc} \cdot \frac{\nu^2}{\nu_{ab}^2 - \nu^2} R_{ab},$$

r_{ab} étant exprimée en radians. Nous avons supprimé, dans la représentation de R_{ab}, l'indice (T) qui alourdissait l'écriture. Il est entendu que toutes les rotations considérées ci-dessous sont celles qui existent en présence d'un champ transversal.

R_{ab} dépend de ω. Si le pouvoir rotatoire par unité de longueur du milieu considéré est petit (de l'ordre de 1 ou 2 degrés par exemple), on peut l'exprimer par la relation :

(95) $$\rho_{ab} = N r_{ab},$$

N étant le nombre de molécules par unité de volume. Dans le cas contraire, il faut tenir compte du fait que la vibration polarisée rectilignement en un point quelconque du milieu ne fait pas le même angle avec le champ appliqué que la vibration incidente.

Nous poserons, pour simplifier l'écriture, que le pouvoir rotatoire moyen d'une molécule situé à la distance x de la surface d'entrée du milieu est égal à :

(96) $$r_{ab} = r_{ab}^{0}[1 + k_{ab}\sin^2\omega(x)];$$

r_{ab}^{0} et k_{ab} sont définis par les équations :

(97) $$r_{ab}^{0} = \frac{4\pi^2}{hc} \cdot \frac{\nu^2}{\nu_{ab}^2 - \nu^2} \left\{ R_{ab}^{0}[1 + B_j^{(2)}(u)] + K_{ab}[1 - 3B_j^{(2)}(u)] \right\},$$

et :

(98) $$r^0_{ab}k_{ab} = \frac{4\pi^2}{hc} \cdot \frac{\nu^2}{\nu^2_{ab} - \nu^2}(R^0_{ab} - 3K_{ab})[1 - 3B^{(2)}_J(u)].$$

Le pouvoir rotatoire par unité de longueur du milieu s'écrit dans ces conditions :

(99) $$\rho_{ab} = \frac{N}{d}\int_0^d r_{ab}(x)dx,$$

d étant l'épaisseur totale du milieu.

Le calcul de ρ_{ab} exige donc la connaissance de $\omega(x)$. Cette fonction est définie par l'équation intégrale du premier ordre suivante :

(100) $$\omega(x) = \omega_0 + Nr^0_{ab}\int_0^x [1 + k_{ab}\sin^2\omega(\xi)]d\xi,$$

et par suite :

(101) $$\omega(x) = \omega_0 + Nr^0_{ab}\left(1 + \frac{k_{ab}}{2}\right)x - \frac{1}{2}Nr^0_{ab}k_{ab}\int_0^x \cos 2\omega(\xi)d\xi.$$

Dans les équations précédentes, ω_0 est l'angle que fait, avec le champ appliqué, la vibration qui tombe sur la face d'entrée du milieu.

Dans ces conditions, le pouvoir rotatoire par unité de longueur ρ_{ab} est donné plus simplement par la relation :

(102) $$\rho_{ab} = \frac{1}{d}[\omega(d) - \omega_0].$$

3. **Conclusion.** — Nous avons, dans ce chapitre, calculé la variation du pouvoir rotatoire d'un milieu isotrope sous l'action d'un champ électrique ou magnétique longitudinal ou transversal.

Nous avons montré que, si les molécules du milieu sont dénuées de moment permanent, cette variation ne peut être décelée expérimentalement. En ce qui concerne les milieux polaires ou paramagnétiques, notre étude a montré que l'on peut mettre en évidence l'action orientatrice du champ appliqué sur la valeur du pouvoir rotatoire, à condition de se placer à une température suffisamment basse.

Nous reviendrons, dans la troisième partie de ce travail, sur les modifications qu'il faut apporter à la théorie développée dans ce Chapitre lorsque les actions mutuelles des molécules ne peuvent plus être négligées.

DEUXIÈME PARTIE

ÉTUDE EXPÉRIMENTALE

CHAPITRE III

Etude optique de l'oléate de cholestéryle à l'état mésomorphe. Action du champ magnétique [48].

I. — Introduction.

1. Propriétés des substances mésomorphes. — Depuis leur découverte par Reinitzer [74] et Lehmann [46], les « cristaux liquides », appelés depuis et plus justement « substances mésomorphes », ont fait l'objet d'un grand nombre de travaux. Indépendamment de leurs propriétés particulières, ces substances permettent d'obtenir, par leur caractère intermédiaire, des aperçus souvent importants de la structure des cristaux et des liquides. Nous n'entrerons pas ici dans une description détaillée de leurs propriétés. On pourra se reporter pour cela au travail fondamental de G. Friedel [28], ou, mieux encore, à la monographie de M. Mauguin, parue dans le *Traité de Chimie* de Grignard [66]. Nous nous contenterons seulement de rappeler certaines de leurs propriétés qui seront utiles dans la compréhension de ce qui suit.

On sait que G. Friedel a montré la nécessité de diviser les états mésomorphes de la matière en trois états : nématique, smectique et cholestérique, ce dernier n'étant peut-être qu'un cas particulier de l'état nématique. Indépendamment de leurs autres propriétés — souvent très différentes — un moyen commode de distinguer ces trois états est d'observer une préparation entre deux lames de verre assez rapprochées.

Les préparations nématiques et smectiques présentent, dans ces conditions, les caractères de lames cristallines uniaxes taillées perpendiculairement à l'axe optique. Cependant, les préparations nématiques observées au microscope polarisant entre nicols croisés présentent un grand nombre de petites taches noires ou lumineuses qui résultent des fluctuations des axes moléculaires. Ce phénomène ne se produit pas pour les préparations smectiques. Entre deux lames de verre, par conséquent, les molécules nématiques et smectiques sont orientées de

façon que leurs axes soient perpendiculaires au plan des lames, mais cette orientation, qui reste très relative pour les substances nématiques, est beaucoup plus rigide pour les substances smectiques. Par ailleurs, des préparations nématiques plus épaisses, où l'orientation spontanée due aux lames couvre-objets reste localisée au voisinage de celles-ci, peuvent être complètement orientées par l'action d'un champ magnétique de quelques milliers de gauss [65]. Au contraire, un champ beaucoup plus intense (20 000 gauss) est nécessaire pour orienter complètement les préparations smectiques épaisses, et il faut, de plus, que la phase smectique prenne naissance dans le champ magnétique lui-même, aux dépens de la phase liquide qu'on laisse refroidir lentement [26].

Les préparations cholestériques, observées entre deux lames de verre, présentent des propriétés très distinctes des deux types précédents. La fusion directe du cristal entre lames couvre-objets donne une texture confuse, dite à « coniques focales », qui se transforme, dès qu'un mouvement est imprimé à l'un des couvre-objets, en une texture caractéristique, dite à « lames stratifiées ». La préparation réfléchit alors sélectivement de belles couleurs brillantes, analogues à celles des photographies de Lippmann ou des ailes de certains coléoptères [63]. L'apparition de couleurs par réflexion est d'ailleurs liée à l'existence de plans équidistants, dits « plans de Grandjean », dont la distance est reliée à la longueur d'onde réfléchie sélectivement par la relation :

$$\lambda = 2nd, \tag{1}$$

n étant l'indice du milieu. Les strates des préparations cholestériques, qui sont distantes d'environ 2 000 Å, diffèrent de celles des corps smectiques, dont la distance est d'environ 20 Å, c'est-à-dire de l'ordre de la longueur des chaînes moléculaires.

De plus, les préparations cholestériques d'une épaisseur d'une centaine de microns sont douées d'un énorme pouvoir rotatoire naturel, qui peut atteindre 10 000 degrés par millimètre, et d'un très fort dichroïsme circulaire. Les deux ondes polarisées circulairement droite et gauche, en lesquelles se décompose la vibration incidente, ont des coefficients d'absorption tellement différents que l'une d'entre elles est presque complèment transmise, tandis que l'autre est presque entièrement réfléchie sélectivement. Celle-ci possède de plus la propriété curieuse de présenter le même signe que la composante correspondante de la vibration incidente. Enfin, au voisinage de la longueur d'onde réfléchie sélectivement, le pouvoir rotatoire et le dichroïsme circulaire présentent, comme l'a montré M. J. P. Mathieu, outes les caractéristiques de l'effet Cotton [61].

Ces propriétés particulières aux substances cholestériques peuvent

s'expliquer, comme l'ont pensé plusieurs auteurs [28, 70], par un arrangement hélicoïdal des molécules, les axes étant parallèles aux plans de la lame. Nous reviendrons dans la troisième partie sur l'explication théorique de ces phénomènes, sur la base de cette dernière hypothèse. Il faut signaler que les propriétés des corps cholestériques, qui sont liées à la dissymétrie énantiomorphe des molécules qui les composent, apparaissent également dans les préparations nématiques par addition d'une très faible quantité d'un corps doué de pouvoir rotatoire, mésomorphe ou non. Cette propriété, ainsi que le fait que l'on n'observe jamais, dans un même corps, la coexistence des phases nématique et cholestérique, ont donné à penser à G. Friedel, que l'état cholestérique n'est qu'un cas particulier de l'état nématique, celui que prend ce dernier quand les molécules sont dissymétriques.

2. Propriétés particulières de l'oléate et du stéarate de cholestéryle. — Parmi les esters du cholestérol étudiés par Friedel à l'état mésomorphe, l'oléate et le stéarate occupent une situation particulière. Ce sont, en effet, les seules substances douées de pouvoir rotatoire qui, à l'état mésomorphe, ne se présentent pas sous la phase cholestérique, mais seulement sous la phase smectique.

L'explication qu'en donne Friedel est la suivante : Si l'on range les esters de cholestéryle par ordre de masse croissante du radical acide, on observe que les premiers termes de la série, du formiate au butyrate, possèdent une phase cholestérique seulement (le radical cholestéryle domine) ; les suivants, du caprylate au myristate, présentent deux phases mésomorphes, l'une cholestérique, l'autre smectique ; les derniers enfin, l'oléate et le stéarate, ne possèdent qu'une phase smectique (le radical acide domine). Friedel en déduit que l'augmentation de la masse du radical acide tend à empêcher la formation de la phase cholestérique, tandis qu'elle favorise celle de la phase smectique.

On peut dire aussi, en adoptant un autre langage, que lorsque la viscosité du milieu augmente, l'action orientatrice des parois prédomine sur celle des forces inter-moléculaires.

Le résultat précédent nous a paru intéressant pour l'étude de l'anisotropie du pouvoir rotatoire naturel. Il fournit, en effet, l'occasion d'étudier à l'état mésomorphe des substances optiquement actives, sans que se superpose à la rotation naturelle un pouvoir rotatoire de structure. Par ailleurs, comme nous l'avons dit, les substances smectiques placées entre lames de verre peuvent être complètement orientées, quelle que soit l'épaisseur de la préparation, sous l'action d'un champ magnétique intense. Nous avons donc espéré pouvoir mesurer de cette façon le pouvoir rotatoire vrai des molécules orientées parallèlement les unes aux autres. Une comparaison avec le pouvoir rota-

toire observé en solution aurait alors fourni un résultat intéressant.

Le stéarate se prêtant mal aux mesures, en raison du caractère très fugitif de sa phase mésomorphe, nous avons entrepris l'étude détaillée des propriétés optiques de l'oléate de cholestéryle, en l'absence et en présence d'un champ magnétique. Comme on va le voir, notre étude a donné des résultats qui sont, en fait, très différents de ceux que l'on pouvait attendre.

II. — Etude de l'oléate de cholestéryle hors du champ magnétique.

1. Préparation et purification. — L'oléate de cholestéryle que nous avons utilisé a été préparé à deux reprises différentes, en avril et en novembre 1947, au Laboratoire de Chimie Organique du Collège de France avec la collaboration de M. Jacques. La méthode était celle indiquée par Vorländer [87], c'est-à-dire l'estérification à 200°, sous courant de gaz carbonique, du cholestérol par l'acide oléique. La purification a été effectuée avec beaucoup de soin, et de façon différente dans les deux cas. Dans le premier nous avons, suivant les indications de Vorländer, fait recristalliser trois fois le produit obtenu dans 50 cm^3 d'acétone. Dans le second, après avoir effectué les opérations précédentes, nous l'avons, en outre, chromatographié sur alumine.

Le point de fusion du composé obtenu en avril 1947 était légèrement inférieur à celui indiqué par Vorländer (42°), tandis que le composé obtenu en novembre avait un point de fusion un peu supérieur, indiquant ainsi un degré de pureté plus grand.

Les résultats que nous avons obtenus dans l'étude du pouvoir rotatoire sont d'ailleurs pratiquement identiques pour les deux composés. Le pouvoir rotatoire de la substance à l'état liquide coïncide dans les deux cas avec celui indiqué par Vorländer. Tous les résultats que nous donnons par la suite ont été obtenus avec la substance préparée la deuxième fois.

2. Observations qualitatives. — Les préparations que nous avons étudiées avaient en général plusieurs millimètres d'épaisseur.

Une petite cuve remplie de substance cristallisée est placée sur un fourneau électrique recouvert, pour régulariser l'échauffement, d'une épaisse plaque d'amiante. La substance, qui, à la température ordinaire, se présente en petites paillettes brillantes un peu molles, fond en un liquide incolore. Il n'apparaît à la fusion aucun phénomène indiquant la formation d'une phase mésomorphe. On recouvre alors la cuve d'une lame couvre-objet, en évitant, autant que possible, d'y introduire une bulle d'air. Si on laisse alors la préparation refroidir

lentement, on observe, pour une température θ_1, et sans qu'il soit besoin de toucher au couvre-objet, l'apparition par réflexion d'une couleur parfaitement homogène, mais un peu pâle ; violette pour commencer, elle se déplace lentement vers le bleu ; puis lorsque la préparation atteint une température θ_2, toute couleur disparaît dans la lumière réfléchie ; la cuve offre l'aspect translucide caractéristique des préparations smectiques épaisses. La phase smectique se maintient longtemps en surfusion, et ce n'est qu'après plusieurs heures que la préparation reprend son aspect cristallin.

Si, au contraire, on étudie une préparation très mince, placée seulement entre deux couvre-objets, *aucune couleur n'est perceptible* par refroidissement ; la phase smectique, par contre, est nettement visible et se maintient longuement en surfusion. La préparation est parfaitement transparente, et donne au microscope polarisant en lumière convergente, la croix noire et les anneaux colorés caractéristiques des préparations smectiques minces.

La conclusion, qui sera confirmée par l'étude du pouvoir rotatoire, est qu'en réalité, l'oléate de cholestéryle possède, coexistant avec sa phase smectique, une phase cholestérique atténuée parfaitement nette dans les préparations épaisses. La viscosité du milieu, tout en gênant la formation de la phase cholestérique ne l'empêche pas tout à fait. Il n'est pas étonnant que cette phase ait échappé aux observations de Friedel, puisque ce dernier n'a étudié que des préparations relativement minces, et que le domaine de stabilité de la phase smectique est incomparablement plus grand que celui de la phase cholestérique.

Ajoutons, pour terminer ces observations, que les températures caractéristiques sont : $\theta_1 = 42°$, $\theta_2 = 37°$.

3. Etude du pouvoir rotatoire et du dichroïsme circulaire. — Une préparation d'oléate de cholestéryle de 3 mm. d'épaisseur, dont la température est comprise entre 37° et 42°, présente, lorsque l'on place en lumière monochromatique entre nicols croisés, un pouvoir rotatoire de structure assez grand, qui croît lorsque la température diminue. Ce pouvoir rotatoire s'accompagne d'un fort dichroïsme circulaire et peut difficilement être étudié par les méthodes polarimétriques ordinaires, car l'ellipticité croissante de la lumière reçue sur l'analyseur rend rapidement toute mesure impossible. Nous avons donc été conduits à utiliser un analyseur elliptique de Chaumont. Le montage que nous avons employé sera décrit en détail, au cours de la troisième partie de ce chapitre. Nous avons représenté, en fonction de la température, sur la figure 6, le pouvoir rotatoire et l'ellipticité par millimètre pour la raie verte du mercure.

On voit qu'à l'état liquide, le pouvoir rotatoire moléculaire est gauche et varie peu avec la température. Dès l'apparition de la phase

cholestérique, un fort pouvoir rotatoire de structure droit se superpose à la rotation moléculaire. La rotation s'annule, change de signe et prend de fortes valeurs positives à mesure que la température diminue. Lorsque la température θ_2 est atteinte, la préparation devient opaque et aucune mesure n'est plus possible. Le pouvoir rotatoire maximum observé pour la raie verte est un peu supérieur

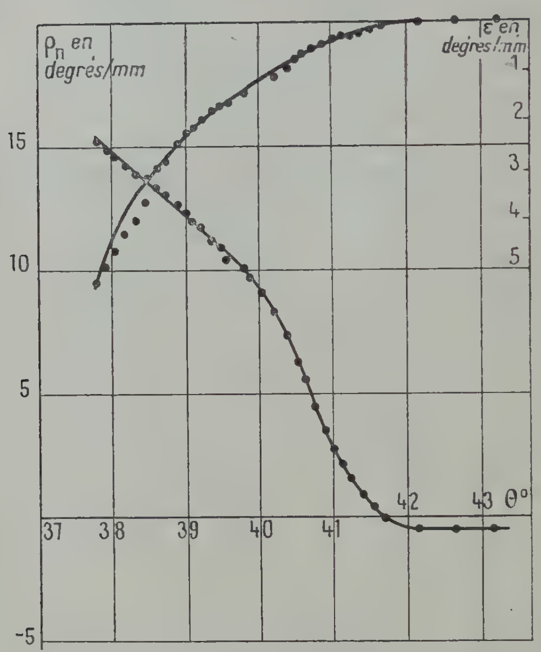


Fig. 6. — Variation du pouvoir rotatoire et de l'ellipticité en fonction de la température ($\lambda = 546$ mμ).

à 15° par millimètre. Bien qu'encore très notable, il est beaucoup plus faible que les pouvoirs rotatoires des autres esters du cholestérol qui varient entre 500° et 10 000° par millimètre.

4. **Etude de la dispersion rotatoire.** — On peut étudier la dispersion rotatoire par une méthode assez rapide [**61**]. La préparation K, éclairée en lumière blanche par une source S, est placée entre glazebrooks croisés P et A. La lumière est ensuite reçue sur la fente d'un spectroscope Sp. (fig. 7). Si l'analyseur est tourné d'un angle φ à partir de la position d'extinction, on observe dans le spectre une cannelure noire verticale située au point correspondant à la longueur

d'onde pour laquelle la rotation produite par la préparation est égale à φ. La méthode n'est pas très précise, mais elle peut quand même être utilisée efficacement parce que les rotations sont relativement fortes et que la dispersion rotatoire est très grande, ce qui rend la

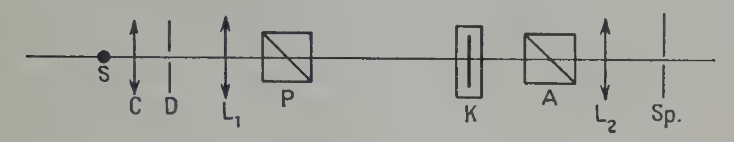


Fig. 7. — Schéma du montage pour l'étude de la dispersion rotatoire.

cannelure assez étroite. A mesure que la cannelure s'approche de la longueur d'onde réfléchie sélectivement, l'ellipticité de la vibration

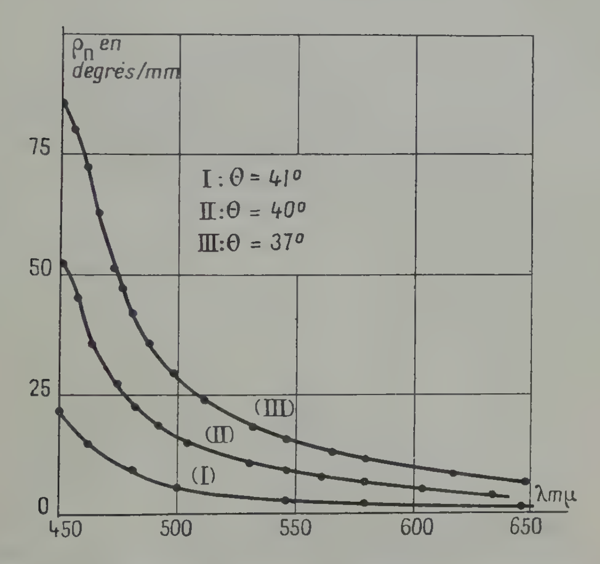


Fig. 8. — Dispersion rotatoire à différentes températures.

incidente la rend indistincte, et les mesures deviennent impossibles. La figure 8 représente, en fonction de la longueur d'onde, la variation du pouvoir rotatoire par millimètre, pour différentes températures. La rotation par millimètre maximum correspondant à la température de 37°, varie de 5° dans le rouge à 90° environ dans le bleu.

III. — Etude en champ magnétique.

1. Introduction. — Les phénomènes d'orientation des substances cholestériques sous l'action d'un champ magnétique ont été peu étudiés. Il est à prévoir que les substances cholestériques doivent être difficiles à orienter : à la très forte torsion que leur font subir les forces intermoléculaires se superpose une action des parois qui doit être notable, puisque les substances cholestériques ne donnent de bonnes structures à plans que sous des épaisseurs relativement faibles. De plus, il est probable que, comme pour les substances smectiques, une action orientatrice ne peut s'exercer que si le champ magnétique est établi en phase liquide. Cette exigence supprime, pour la plupart des substances cholestériques, toute possibilité d'observation du phénomène : nous avons dit, en effet, que la structure à plans s'établit à condition qu'un mouvement ait été imprimé à l'un des couvre-objets. Or il est particulièrement difficile de toucher, dans l'entrefer d'un électro-aimant, à une préparation qui se trouve nécessairement dans un four électrique fermé. En fait, cette difficulté n'a pu, jusqu'ici, être surmontée.

C'est ainsi que M. J. P. Mathieu, ayant appliqué un champ de 15 000 gauss à une préparation assez mince de cinnamate de cholestéryle n'a pu observer aucune variation du pouvoir rotatoire [60]. Nous avons nous-même tenté des expériences du même genre, avec des champs plus intenses allant jusqu'à 25 000 gauss, sur le cinnamate et le propionate de cholestéryle, sans obtenir davantage de résultats.

Cependant, des expériences effectuées en 1910 par G. Vieth [84] sur l'anisal-amino-méthyl-cinnamate d'éthyle, paraissent avoir donné des résultats positifs. Mais ils n'ont jamais été confirmés depuis, ni étendus à d'autres substances.

2. Cas de l'oléate de cholestéryle. — L'oléate de cholestéryle, en raison du caractère très atténué de sa phase cholestérique, présente un cas exceptionnellement favorable pour l'étude en champ magnétique. La phase cholestérique apparaît spontanément par refroidissement : il est donc possible d'appliquer le champ magnétique à l'état liquide, et de laisser ensuite s'établir la phase cholestérique, sans qu'il soit nécessaire de retirer la préparation de l'entrefer. Par ailleurs, on peut étudier des préparations ayant plusieurs millimètres d'épaisseur. Les rotations magnétiques observées sont donc notables (pour une préparation de 3 mm. d'épaisseur, elles sont, en champ maximum, supérieures à 6°). La faiblesse relative du pouvoir rotatoire naturel indique que les forces de torsion intermoléculaires sont très atténuées et que, par suite, l'action orientatrice du champ magnétique peut s'exercer plus facilement.

3. Définition de la « rotation naturelle dans le champ ». — Nous avons étudié successivement l'action d'un champ longitudinal sur le pouvoir rotatoire et l'ellipticité de l'oléate de cholestéryle, puis celle d'un champ transversal.

En champ longitudinal, la rotation due à l'effet Faraday se superpose en général au pouvoir rotatoire naturel. Soient ρ_n et ρ_m les rotations naturelles et magnétiques ; lorsque le champ n'a aucune action sur ρ_n, les rotations mesurées pour deux champs égaux et de sens inverses sont :

$$(2) \qquad \begin{cases} \rho_+(H) = \rho_n + \rho_m H), \\ \rho_-(H) = \rho_n - \rho_m(H). \end{cases}$$

Par définition, on a donc :

$$(3) \qquad \rho_n = \frac{\rho_+ + \rho_-}{2},$$

et :

$$(4) \qquad \rho_m = \frac{\rho_+ - \rho_-}{2}.$$

Au contraire, lorsque la rotation naturelle est modifiée par le champ magnétique, elle cesse, au sens strict du mot d'être « naturelle ». Cependant, nous conviendrons d'appeler « rotation naturelle dans le champ », la partie des rotations observées qui reste constante lorsqu'on inverse celui-ci, c'est-à-dire qui est indépendante du sens propagation de la lumière. Si ρ_+ et ρ_- sont les rotations observées pour deux champs égaux et opposés, la « rotation naturelle dans le champ » est toujours définie par l'équation (3). Posons dans ce cas :

$$(5) \qquad \rho_n = \rho_n^0 + \Delta\rho_n(H).$$

En portant cette valeur dans les équations (2), on en déduit que, si l'on prend pour origine l'azimut de la vibration qui sort de la préparation en l'absence du champ, les vibrations correspondant aux deux sens du champ ont des azimuts dissymétriques. On voit même que si :

$$\rho_m(H) < \Delta\rho_n(H),$$

les rotations magnétiques *apparentes* $\rho_+ - \rho_n^0$ et $\rho_- - \rho_n^0$ possèdent le même signe pour les valeurs opposées du champ.

Le dispositif expérimental utilisé en champ longitudinal ne diffère pas beaucoup de celui que l'on emploie pour l'étude de l'effet Faraday, puisqu'il suffit de mesurer ρ_n^0, ρ_+ et ρ_- pour connaître également $\Delta\rho_n$, qui est donné par la relation :

$$(6) \qquad \Delta\rho_n = \frac{1}{2}(\rho_+ + \rho_- - 2\rho_n^0).$$

En champ transversal, il est en principe inutile d'inverser le sens du champ, puisque, l'effet Faraday étant nul, les rotations mesurées en sont indépendantes. Mais, en fait, comme le champ magnétique n'est jamais rigoureusement perpendiculaire au faisceau (d'autant plus que celui-ci n'est pas absolument cylindrique), il est préférable de mesurer encore les rotations correspondant à des champs égaux et opposés. La rotation naturelle dans le champ est toujours définie par l'équation (3).

A. — Etude en champ longitudinal

1° *Dispositif expérimental.*

1. Le montage optique. — Nous avons dessiné, sur la figure 9, le schéma du montage optique. La source S est une lampe à vapeur de mercure Philora H. P. 300. Le monochromateur comprend un grand prisme à déviation constante rempli de sulfure de carbone et des lentilles d'assez grande ouverture : il est très lumineux, mais peu dispersif. La lentille L_4 du monochromateur est réglée de façon à former une image de la fente de sortie f_2 dans l'entrefer de l'électro-aimant, dont elle est distante d'environ 3 m. Le polariseur P est un Glazebrook de grande ouverture, monté sur un cercle divisé de 160 mm de diamètre; l'orientation de la vibration polarisée rectilignement qui émerge de P peut être repérée à 1 minute près.

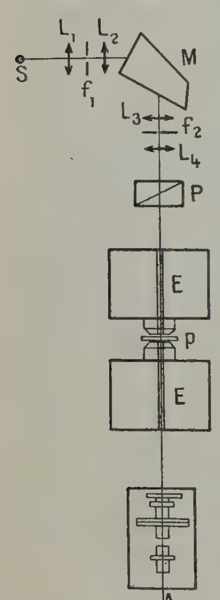


Fig. 9. — Schéma du montage pour l'étude de l'action du champ magnétique.

La lumière qui sort de l'électro-aimant tombe sur un analyseur elliptique de Chaumont [16], transformé par M. Rabinovitch pour servir pour quatre longueurs d'onde [73]. L'ouverture des armatures métalliques des quart d'onde immergés a été calculée pour qu'il ne soit pas nécessaire d'employer d'autres lentilles que celles du monochromateur.

L'électro-aimant est celui du type Weiss à circulation d'eau en service au Laboratoire des Recherches Physiques. Il a été décrit dans divers mémoires [24]. Nous avons utilisé, pour l'étude en champ longitudinal, des pièces polaires tronconiques, percées de trous de 8 mm de diamètre. Les champs ont été mesurés en utilisant la rotation magnétique de l'eau distillée.

Annales de Physique
12e Série, t. 5 (Mars-Avril 1950).

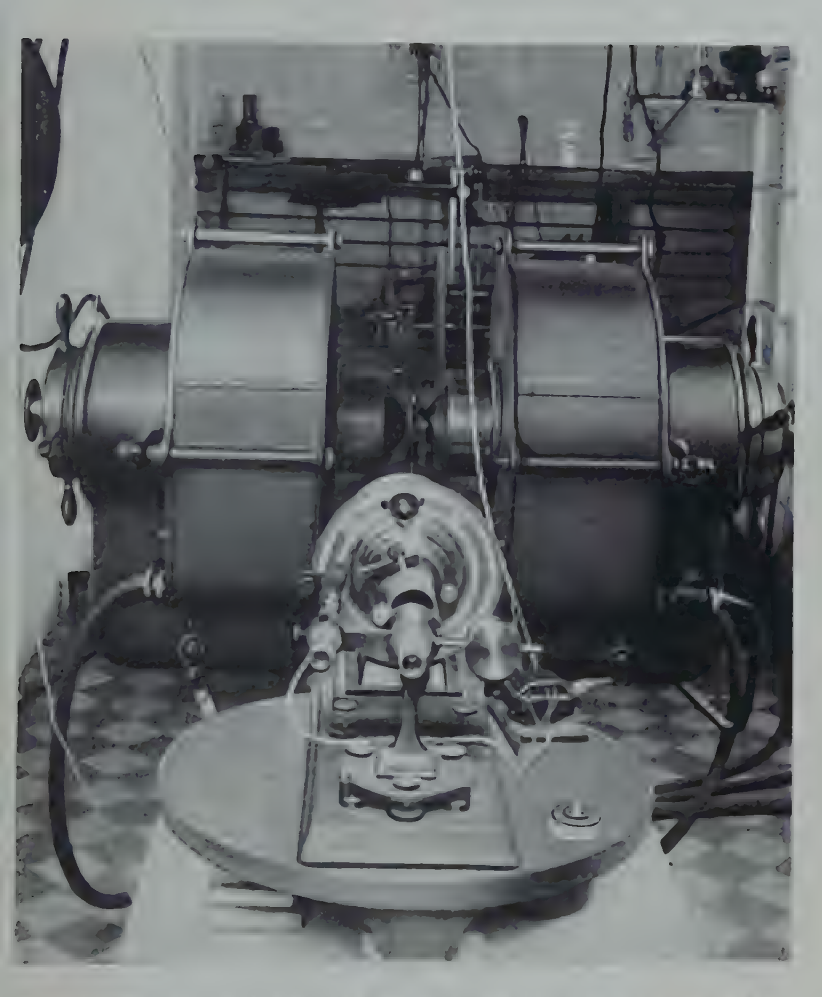


Fig. 10. — (Planche I). Montage pour l'étude de l'oléate de cholestéryle mésomorphe en champ magnétique (Laboratoire des Recherches physiques à la Sorbonne).

MASSON ET Cie, EDITEURS

Dans ces conditions, on obtient directement le champ moyen dans l'entrefer :

$$\bar{H} = \frac{1}{l} \int^l H(x)dx, \tag{7}$$

où l est la distance des pièces polaires et x l'abscisse d'un point de l'entrefer. Nous avons utilisé, pour la détermination des valeurs absolues des champs, les constantes de Verdet de l'eau distillée déterminées avec une grande précision par MM. de Mallemann, Gabiano et Suhner [57]. De grandes précautions ont été prises pour maintenir normale et constante, au cours des expériences, l'incidence du faisceau sur la préparation ; en effet, une faible variation de cette incidence modifie sensiblement les valeurs des ellipticités observées. Par contre, la valeur des rotations n'est pratiquement pas modifiée pour des variations d'incidence de l'ordre de 1 degré. La figure 10 (Planche I) représente une photographie de l'ensemble de ce montage.

2. Le four électrique et la préparation. — La préparation est située dans un four électrique situé dans l'entrefer. Le schéma de ce four — qui n'a que 10 mm d'épaisseur — est représenté sur la figure 11. Les parties métalliques cylindriques A, B, C sont en laiton. L'enroulement

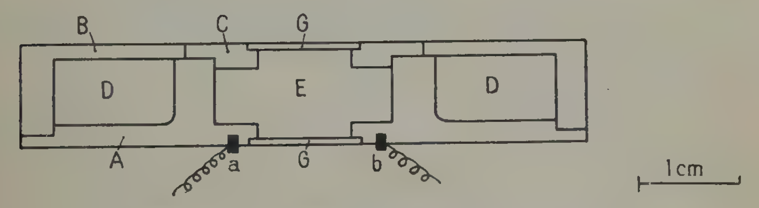


Fig. 11. — Four électrique (champ longitudinal).

chauffant, logé en D, est composé d'un fil à résistance enroulé en spirales entre un grand nombre de feuilles minces d'amiante, collées en une sorte de galette ayant les dimensions de la cavité D. Quand l'enroulement est installé, la pièce B est vissée sur A, et on ne touche plus à ces parties du four. La préparation est logée en E. La cuve qui la contient se compose d'une rondelle de verre de 17 mm de diamètre extérieur et de 11 mm de diamètre intérieur, sur laquelle sont collés deux couvre-objets de 16 mm de diamètre et de 0,20 mm d'épaisseur. La cuve est maintenue au centre de la cavité E au moyen de rondelles de formes identiques à celle qui compose la cuve, mais d'épaisseur variable. Lorsque la préparation est installée dans E, le couvercle C

est vissé sur A. Les glaces de fermeture G ont 1 mm d'épaisseur. On ne peut empêcher que l'ensemble de ces deux glaces et des deux couvre-objets de la cuve produise une légère ellipticité dans la lumière transmise, de l'ordre de 10 minutes. Mais ceci n'a pas grande importance, puisque nous utilisons un analyseur elliptique.

Le courant d'alimentation du four doit être aussi constant que possible. Nous avons utilisé une batterie d'accumulateurs de 30 volts ; la résistance du four étant de 2 ohms environ, une résistance variable est mise en série avec lui, pour que l'intensité du courant, repérée sur un ampèremètre de précision, varie entre 0,50 et 1,50 A. L'erreur sur le repérage des intensités est inférieure à 0,01 A.

3. La méthode de mesure des températures. — Les expériences qui sont décrites ici nécessitent un repérage très précis des températures de la préparation :

a) *Le couple.* — Les températures sont repérées au moyen d'un couple cuivre-constantan ; la force électromotrice thermoélectrique e produite par ce couple varie, lorsque la différence de température Δt entre les soudures est comprise entre 0 et 500°, de façon linéaire en fonction de Δt. On a sensiblement :

$$e = \frac{1}{24,9} \Delta t, \tag{8}$$

e étant exprimé en millivolts et Δt en degrés. Une erreur sur le coefficient n'a d'ailleurs pas une grande importance pour nos expériences, car ce qui nous importe est le repérage des températures, plutôt que leur mesure absolue.

b) *Le galvanomètre.* — Le couple est relié à un galvanomètre sensible, dont les déviations sont repérées sur une règle de 50 cm de long, situé à 1 m et divisée en mm. Les vibrations extérieures sont amorties par des plaques de caoutchouc situées sous les pieds du galvanomètre. Celui-ci est shunté de façon que la déviation maximum observée quand la préparation se trouve à l'état liquide atteigne environ 450 mm. La force thermo-électrique correspondante étant de 1,03 mv, on voit qu'une division de la règle correspond en gros à 2.10^{-6} volts, et par suite à 0°05 environ. L'amortissement du cadre est réglé de façon à être aussi voisin que possible de l'amortissement critique. Il faut, en effet, que des variations continues dans la température du four se traduisent, aussi fidèlement que possible, par des déplacements continus du spot lumineux. Par ailleurs, il faut pouvoir contrôler à tout moment et le plus rapidement possible la position du zéro.

c) *Les corrections.* — Les déviations δ données par le galvanomètre au cours d'une série de mesures doivent subir deux corrections principales.

α) Une correction destinée à tenir compte du fait que le zéro du galvanomètre se déplace au cours des mesures, en raison du chauffage du fil de torsion qui supporte le cadre. En fait, nous avons réglé le zéro au début de chaque série de mesures après un temps de chauffage au moins égal à 15 minutes. Dans ces conditions, le déplacement ultérieur du zéro est très faible et varie, en fonction du temps, *de façon linéaire*. La connaissance du déplacement final permet donc d'apporter ensuite à chaque lecture de δ la correction correspondante.

β) La deuxième correction est destinée à tenir compte du fait que la température de la préparation n'est pas exactement celle de la soudure chaude. Pour calculer cette correction avec précision, nous avons utilisé la méthode suivante :

Nous avons adopté comme point de repère la température θ_1 de la préparation qui correspond au passage de la phase liquide à la phase cholestérique. Par ailleurs, la soudure froide est immergée dans une cuve d'eau dont la température τ, repérée au moyen d'un thermomètre, est notée régulièrement au cours des mesures. Si la température de la soudure chaude correspondant au point de transformation était θ_1, la déviation δ_1 du galvanomètre s'écrirait :

$$\delta_1 = k(\theta_1 - \tau). \tag{9}$$

Par conséquent, δ_1 varierait en fonction de τ de façon linéaire. Il n'en est pas ainsi : la courbe I de la figure 12 représente, en fonction de τ, les valeurs observées de δ_1. La courbe II représente les variations de δ_1 que l'on pourrait prévoir à partir de (9). On voit que les courbes I et II ne coïncident que pour les valeurs de τ qui se rapprochent le plus de θ_1.

Il est assez facile de rendre compte de la forme de la courbe I : Soit t_1 la température de la soudure chaude correspondant à θ_1. On a :

$$\delta_1 = k(t_1 - \tau). \tag{10}$$

Supposons que la différence $\theta_1 - t_1$ entre les températures de la préparation et de la soudure chaude obéisse à la loi :

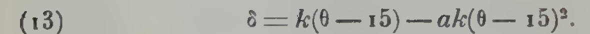
$$\theta_1 - t_1 = a(\theta_1 - \tau)^2. \tag{11}$$

On en déduit :

$$\delta_1 = k_1(\theta_1 - \tau) - ak(\theta_1 - \tau)^2, \tag{12}$$

équation qui représente parfaitement la courbe I. L'équation (11) s'interprète aisément si l'on remarque qu'avec le dispositif que nous avons adopté, la température τ coïncide approximativement

avec la température ambiante ; elle signifie par conséquent qu'il existe, entre les parties intérieures et extérieures du four, un gradient de température proportionnel au carré de la différence des températures de la préparation et de la pièce. Les températures θ de la préparation ont été déterminées graphiquement à partir des déviations δ du galvanomètre en ramenant toutes les valeurs de δ à une température de la soudure froide de 15°, et en traçant la courbe représentant l'équation :



$$\delta = k(\theta - 15) - ak(\theta - 15)^2. \qquad (13)$$

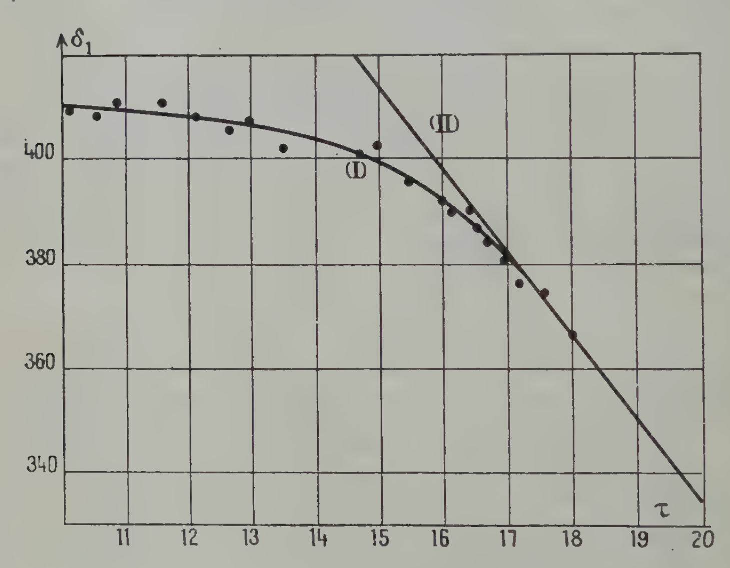


Fig. 12. — Déviation du galvanomètre correspondant au point de transition θ_1 en fonction de la température de la soudure froide.

4. **Exécution d'une série de mesures.** — Le mode opératoire que nous avons utilisé est le suivant : un opérateur fait les mesures de rotation et d'ellipticité. Un autre règle les intensités de chauffage du four, repère les déviations du spot et note les températures de la soudure froide. Le four contenant la préparation est chauffé lentement jusqu'à ce que celle-ci se trouve à l'état liquide. L'intensité du courant de chauffage est alors abaissée progressivement de façon extrêmement lente : on la diminue de 0,05 ampères toutes les 5 minutes environ. Dans ces conditions, la préparation se refroidit de façon lente et continue : chaque fois que le spot s'est déplacé de deux divi-

sions, on effectue une mesure du pouvoir rotatoire et de l'ellipticité. On atteint ainsi la température θ_2 où la phase smectique s'établit et où aucune mesure n'est plus possible. Une série de mesures comporte environ 50 pointés et dure une heure et demie. On effectue, autant que possible dans la même journée, trois séries de mesures : une en l'absence de champ et deux autres en présence de deux champs égaux et opposés. Si l'on trace sur une même feuille de papier (après avoir effectué toutes les corrections de température) les trois courbes correspondantes, on obtient directement en fonction de θ : *a*) la rotation naturelle ; *b*) la variation de la rotation naturelle dans le champ ; *c*) la rotation magnétique.

Il faut remarquer que nous n'avons jamais pu faire de mesures au-dessous de la température θ_2. Jamais, par conséquent, les champs relativement intenses que nous avons utilisés n'ont pu suffire à orienter la préparation dans la phase smectique. Il y a là une contradiction avec les résultats de M. Foex. Mais peut-être cette contradiction tient-elle à ce que les substances mésomorphes étudiées par lui ne présentaient pas, coexistant avec la phase smectique, une phase cholestérique.

2° *Résultats.*

1. Rotation naturelle dans le champ. — Nous avons représenté sur la figure 13 la variation de la rotation naturelle en fonction de la température θ, en l'absence de champ (courbe I) et en présence de deux champs égaux à 24600 gauss et de sens inverses (courbes II et III). Tant que la préparation est à l'état liquide, les courbes II et III sont symétriques par rapport à la courbe I. Dès que θ est inférieur à θ_1 une dissymétrie apparaît, qui devient si forte que les courbes II et III sont situées, à partir de $\theta_3 = 41°45$, du même côté de la courbe I. La courbe IV, tracée en pointillé, représente les variations de la rotation naturelle dans le champ, définie par l'équation (3).

Nous avons tracé également sur la figure 14 la courbe représentant la variation, en fonction de θ, de $\Delta\rho_n$ définie par l'équation (6). Lorsque θ diminue, $\Delta\rho_n$ commence par croître, passe par un maximum pour une température θ_m, puis décroît et atteint un palier correspondant à la valeur $\Delta\rho_n^0$.

Nous avons tracé enfin, sur la figure 15, la variation du palier $\Delta\rho_n^0$ en fonction du champ magnétique appliqué H.

2. Rotation magnétique. — On peut déduire des mesures que nous avons faites les valeurs de la rotation magnétique de l'oléate de cholestéryle.

La rotation magnétique à l'état liquide est indépendante de la tem-

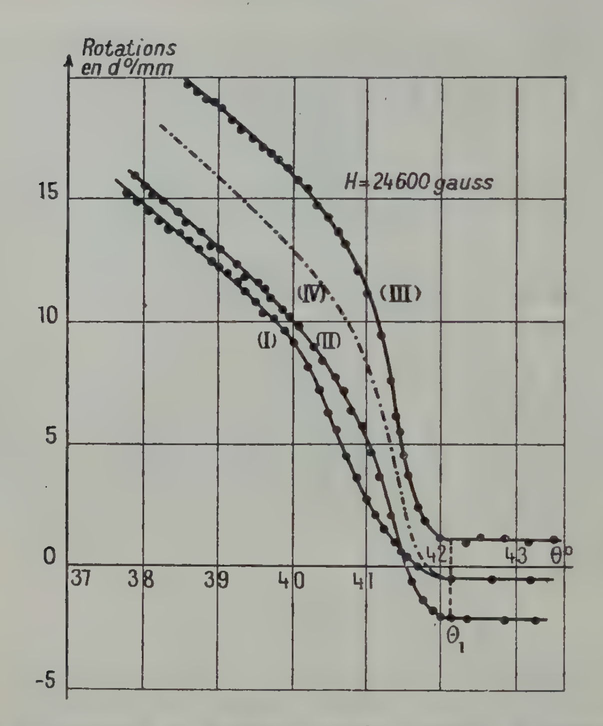


Fig. 13. — Variation du pouvoir rotatoire naturel, en présence et en l'absence d'un champ longitudinal constant, en fonction de la température.

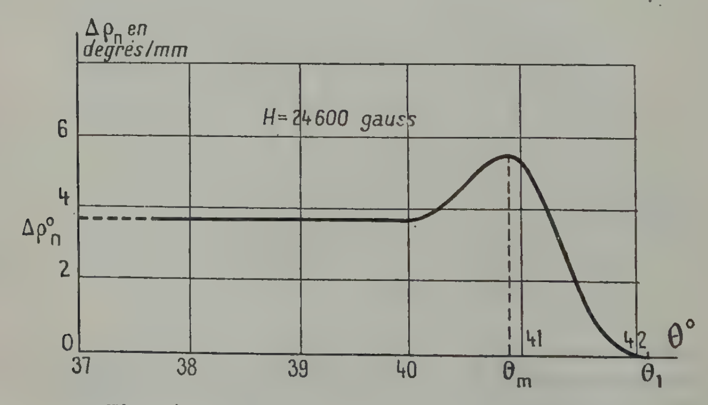


Fig. 14. — Modification de la rotation naturelle par un champ longitudinal constant, en fonction de la température.

pérature. Nous l'avons représentée, en fonction du champ, par la courbe I de la figure 16.

Le pouvoir rotatoire magnétique à l'état mésomorphe varie avec la

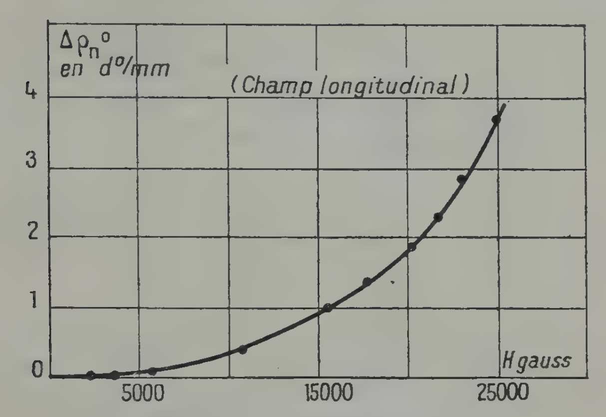


Fig. 15. — Variation, en fonction du champ, du palier de la courbe de la figure 14.

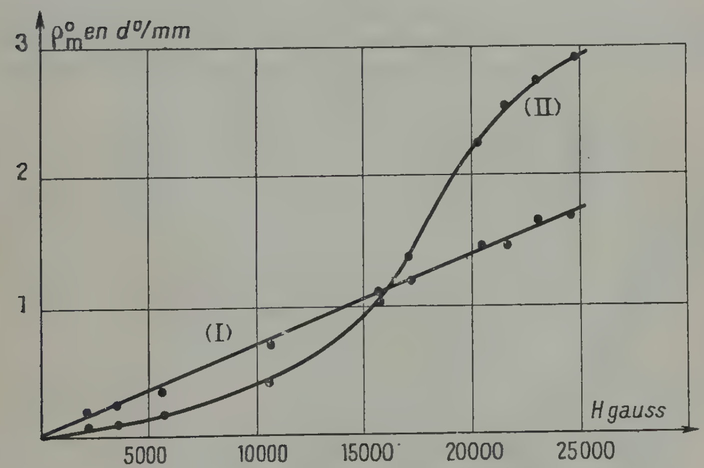


Fig. 16. — Rotation magnétique en fonction du champ, dans les deux états liquide et mésomorphe.

température. Sa variation, en fonction de θ, pour un champ de 24 600 gauss, est représentée sur la figure 17. On voit que pour les valeurs de θ qui se rapprochent de θ_2 la rotation magnétique atteint une valeur constante ρ_m^0. La courbe II de la figure 16 représente, en fonc-

tion de H, les variations de ρ_m^0. On remarquera que l'oléate de cholestéryle obéit à la loi de Verdet à l'état liquide, mais qu'il n'en est plus de même à l'état mésomorphe.

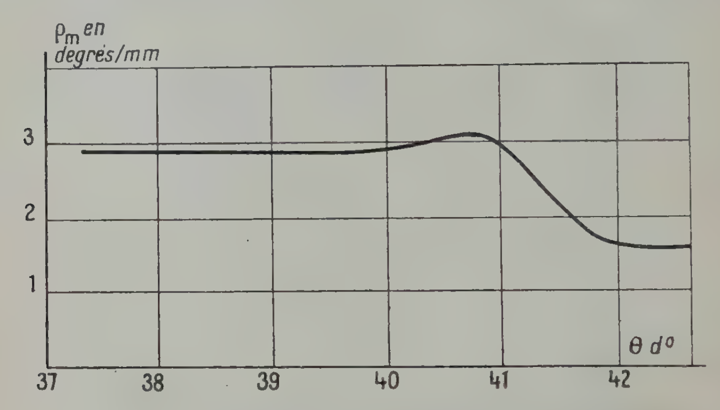


Fig. 17. — Rotation magnétique de l'oléate de cholestéryle en fonction de la température.

3. **Action du champ sur l'ellipticité.** — En champ longitudinal, la variation de l'ellipticité de la lumière transmise est assez faible. La figure 18 représente, en fonction de la température, l'ellipticité par

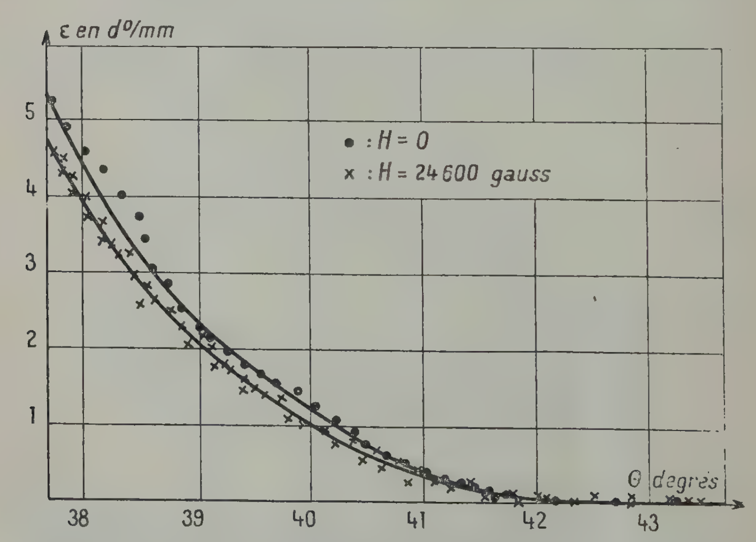


Fig. 18. — Variation de l'ellipticité en fonction de la température, en l'absence et en présence d'un champ longitudinal constant.

millimètre hors du champ (courbe I) et en présence d'un champ de 24600 gauss (courbe II). Les points correspondants aux deux sens du champ se placent tous sur la courbe II. Les erreurs commises dans la mesure des ellipticités sont nettement supérieures à celles que l'on commet sur les rotations, en raison de l'extrême sensibilité de l'ellipticité aux moindres changements d'orientation du faisceau. Comme, de plus, l'action du champ ne modifie qu'assez faiblement l'ellipticité, il ne nous a pas été possible de représenter, avec une certitude convenable, la variation de l'ellipticité en fonction de H.

B. — Etude en champ transversal

1° *Dispositif expérimental.*

Le dispositif expérimental ne diffère pas beaucoup de celui utilisé en champ longitudinal.

L'orientation de l'électro-aimant perpendiculairement au faisceau est réalisée sans difficulté grâce au cercle divisé sur lequel est monté l'appareil. Le résidu de rotation magnétique que l'on observe est inférieur, pour le champ maximum, à 15 minutes. Nous l'avons éliminé, ainsi que nous l'avons dit, en prenant la moyenne des mesures correspondant aux deux sens du champ. Les pièces polaires utilisées sont tronconiques et pleines : la section a 50 mm. de diamètre. Leur distance, maintenue constante au cours des mesures, est de 12 mm. Les champs magnétiques ont été mesurés au moyen d'une petite bobine reliée à un fluxmètre.

Le four électrique a été spécialement construit pour les mesures en champ transversal. Il a la forme d'un parallélépipède rectangle, dont les dimensions sont 10, 32 et 70 mm. La figure 19 en représente une coupe longitudinale parallèle à la direction de propagation de la lumière. Il y a deux enroulements distincts montés en série et logés dans les cavités D et E. Les couvercles C sont vissés sur A lorsque les enroulements ont été placés et l'on ne touche plus à ces parties du four. La préparation, située dans une cuve analogue à celle utilisée en champ longitudinal, mais de plus petites dimensions (le diamètre extérieur est 8 mm., le diamètre intérieur 5 mm.; l'épaisseur reste égale à 3 mm.), est logée dans la cavité cylindrique F et calée par d'autres rondelles de même forme. Le

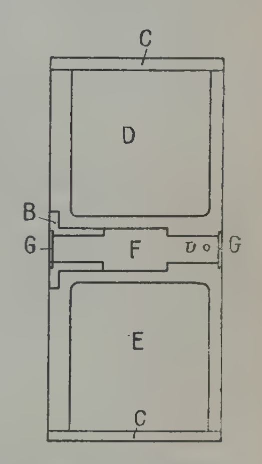


Fig. 19. — Four électrique (champ transversal).

couvercle B est vissé sur A. Les glaces de fermeture G ont 1 mm. d'épaisseur.

Les fils du couple sont fixés latéralement au moyen de vis dont les traces sont indiquées en v. La méthode de mesure des températures et les corrections sont identiques à celles effectuées en champ longitudinal, sauf que la courbe d'étalonnage correspondant à l'équation (13) est différente, le coefficient a n'ayant pas la même valeur.

2° *Résultats.*

En étudiant l'action du champ transversal, il est normal de faire varier l'angle ω de la vibration incidente avec la direction des lignes de force. Cependant, les valeurs de la rotation naturelle étant très grandes, les résultats sont plus difficiles à interpréter. Les préparations que nous avons employées avaient toutes 3 mm. d'épaisseur. Dans ces conditions, la rotation naturelle correspondant aux températures les plus basses peut dépasser 45°. Il n'y a plus grand sens, par conséquent, à donner à l'angle ω un grand nombre de valeurs, puisque l'angle que fait, avec les lignes de force, la vibration à l'intérieur même de la préparation peut varier dans des proportions considérables. Aussi, nous nous sommes contentés de donner à l'angle ω les deux valeurs 0° et 90°.

1. Rotation naturelle dans le champ. — La figure 20 représente, en fonction de la température, la rotation naturelle en l'absence de champ (courbe I), et la rotation naturelle dans un champ de 28 900 gauss pour $\omega = 0$ (courbe II) et $\omega = 90°$ (courbe III). Pour ces deux dernières courbes, on a éliminé, en prenant la moyenne des rotations observées pour les deux sens du champ, la contribution, d'ailleurs très faible, de la rotation magnétique. On remarquera que la variation de la rotation naturelle sous l'action du champ a le même signe qu'en champ longitudinal, quel que soit l'angle ω. L'effet est plus grand pour $\omega = 0$ que pour $\omega = 90°$.

La variation correspondante $\Delta\rho_n$ de la rotation naturelle est représentée sur la figure 21 en fonction de la température. Les courbes I et II correspondent respectivement à $\omega = 0$ et $\omega = 90°$. Comme en champ longitudinal, $\Delta\rho_n$ atteint une valeur constante $\Delta\rho_n^0$ pour les valeurs de θ qui se rapprochent de θ_2, après être passé par un maximum pour une température θ_m qui *coïncide* avec la température correspondante en champ longitudinal. Enfin, la figure 22 représente les variations de $\Delta\rho_n^0$ en fonction de H pour $\omega = 0$ (courbe I) et $\omega = 90°$ (courbe II). Une comparaison avec la figure 15, relative à l'action du champ longitudinal, montre que, pour les grandes valeurs de H,

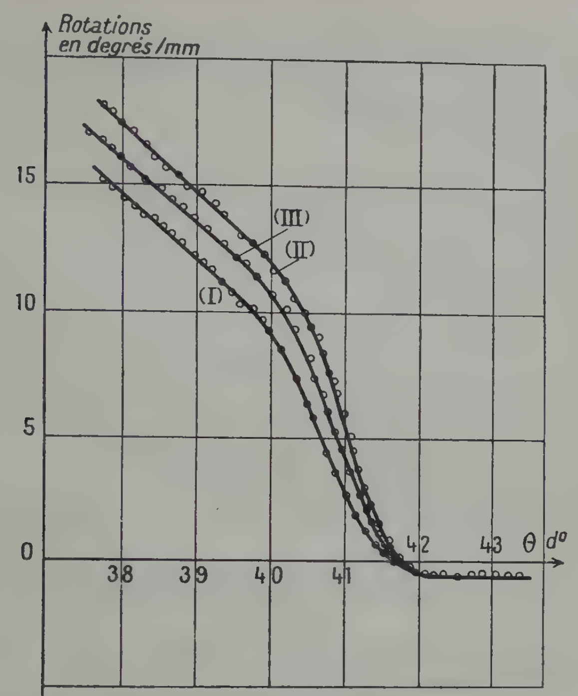


Fig. 20. — Variation de la rotation naturelle en fonction de la température, en l'absence ou en présence d'un champ transversal constant, pour deux orientations de la vibration incidente.

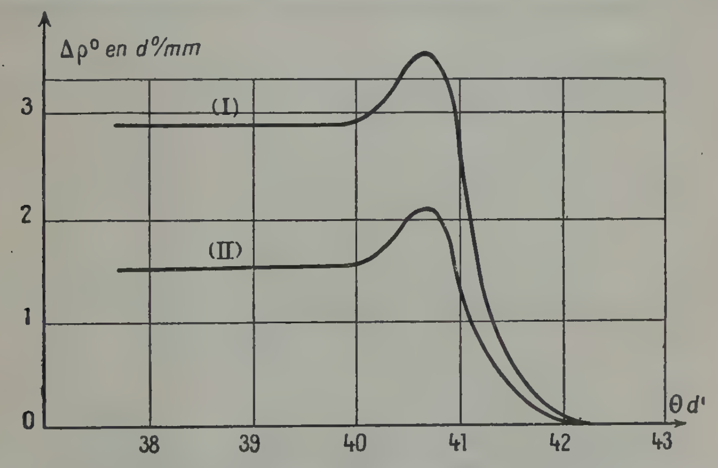


Fig. 21. — Modification du pouvoir rotatoire par un champ transversal constant, en fonction de la température, pour deux orientations de la vibration incidente.

l'effet est plus grand en champ longitudinal qu'en champ transversal, mais qu'une amorce de saturation est visible dans le deuxième cas, qui ne paraît pas dans le premier.

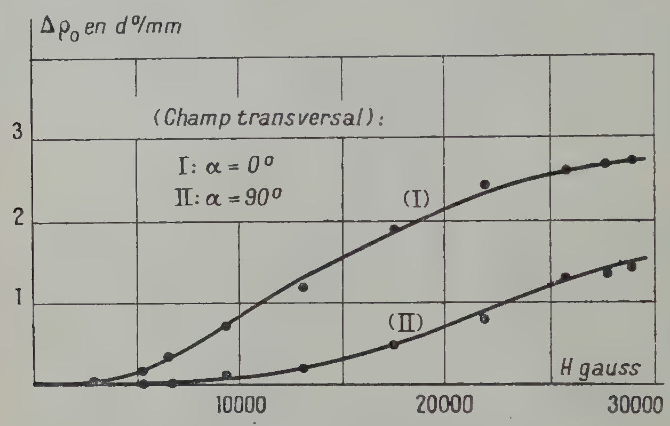


Fig. 22. — Variation, en fonction du champ, des paliers des courbes de la figure 21.

2. **Action du champ sur l'ellipticité.** — La variation de l'ellipticité sous l'action du champ magnétique transversal est plus accentuée qu'en champ longitudinal, et croît régulièrement à mesure que la température diminue. L'ellipticité augmente quelle que soit l'orientation de la vibration incidente par rapport aux lignes de forces. La figure 23 représente la variation d'ellipticité $\Delta\varepsilon$ en degrés par milli-

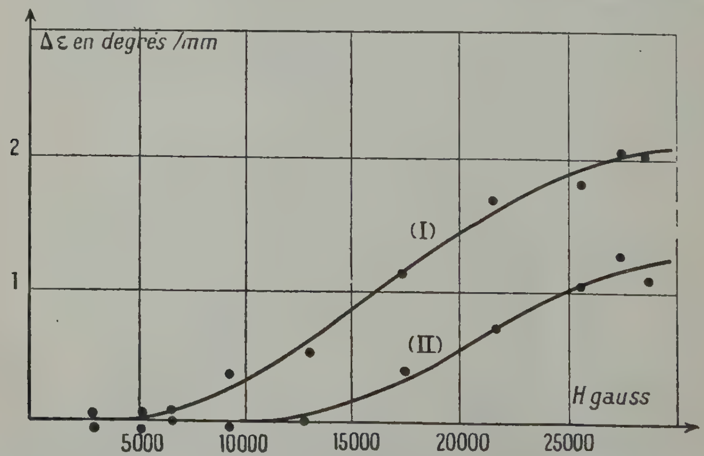


Fig. 23. — Modification de l'ellipticité par un champ transversal variable, pour deux orientations de la vibration incidente.

mètre pour $\omega = 0$ (courbe I) et $\omega = 90^\circ$ (courbe II), correspondant à la température la plus basse. Malgré la dispersion des mesures, une amorce de saturation est visible dans les deux cas.

Conclusion. — Nous résumerons ici les principaux résultats de cette étude :

a) L'oléate de cholestéryle présente, coexistant avec sa phase smectique, une phase cholestérique atténuée, les points de transformation étant $\theta_1 = 42^\circ$ et $\theta_2 = 37^\circ$. Les variations du pouvoir rotatoire et de l'ellipticité en fonction de la température et de la longueur d'onde ont été étudiées.

b) Un champ magnétique longitudinal augmente nettement le pouvoir rotatoire naturel à l'état cholestérique. Les rotations magnétiques apparentes correspondant à des champs égaux et opposés sont dissymétriques, et peuvent même, pour des champs élevés, être de même sens. La variation sous l'action du champ longitudinal croît, en fonction du champ, de façon approximativement parabolique. La rotation magnétique à l'état liquide obéit à la loi de Verdet ; il n'en est plus de même à l'état cholestérique. L'ellipticité diminue faiblement sous l'action d'un champ longitudinal élevé.

c) Une variation de la rotation naturelle et de l'ellipticité sous l'action d'un champ transversal est également observée de façon très nette. Cette variation dépend de l'angle ω que fait la vibration incidente avec la direction des lignes de force. L'effet est maximum quand $\omega = 0^\circ$ et minimum quand $\omega = 90^\circ$.

CHAPITRE IV

Action d'un champ magnétique, aux basses températures, sur la rotation naturelle du sulfate de nickel hexahydraté [49].

I. — Introduction.

1. Intérêt des mesures aux basses températures. — Les résultats théoriques que nous avons exposés au chapitre II ont montré l'importance des basses températures pour l'étude de l'action du champ magnétique sur le pouvoir rotatoire naturel.

Tandis qu'à la température ordinaire, l'action du champ sur la rotation naturelle des milieux à structure « normale » (comme les cristaux) est inobservable, elle peut devenir considérable aux basses températures et atteindre même la saturation.

L'expérimentateur se heurte malheureusement à un certain nombre

de difficultés dans le choix des substances à étudier qui doivent être nécessairement des cristaux [1]. Il faut que ceux-ci satisfassent à quatre conditions : ils doivent être optiquement actifs, paramagnétiques, stables aux basses températures, et se présenter en monocristaux suffisamment gros pour qu'on puisse les tailler. Ces quatre exigences ne sont satisfaites que pour un nombre infime de cristaux. Il existe, en effet, pour les cristaux actifs, une sorte d'incompatibilité entre la stabilité et le paramagnétisme. Cette incompatibilité n'est d'ailleurs pas fortuite et semble devoir s'expliquer par la structure des couches électroniques des atomes paramagnétiques et la nature des liaisons inter-atomiques [2] qui en résultent [34].

Parmi les cristaux actifs susceptibles d'être étudiés il faut distinguer ceux qui sont composés de molécules actives et ceux dont l'activité optique est limitée au pouvoir rotatoire de structure.

Parmi les premiers, on songe presque aussitôt aux complexes hexacoordinés de Werner comprenant des atomes métalliques appartenant au groupe du fer. Malheureusement, les complexes de cobalt sont diamagnétiques, ceux de chrome sont instables, et ceux de fer n'ont jamais pu être dédoublés directement. On songe encore aux sels métalliques des acides tartrique et malique, en particulier aux sels de terres rares. Mais ces sels ne peuvent pas cristalliser sous une forme utilisable. Les seuls cristaux auxquels nous avons pensé, qui paraissaient satisfaire aux quatre exigences que nous avons indiquées, étaient les « racémiques actifs » préparés et étudiés par M. Delépine [22] et comprenant un atome de la famille du fer. On sait que ces sels sont composés de deux espèces de molécules optiquement actives, l'une droite, l'autre gauche qui syncristallisent et donnent des cristaux à structure racémique. Ceux-ci sont cependant doués de pouvoir rotatoire parce que les rotations moléculaires des molécules qui syncristallisent sont différentes et ne se neutralisent pas complètement. En particulier, M. Delépine a étudié le $(d - \mathrm{Ir} + l - \mathrm{Cr})(\mathrm{C_2O_4})_3\mathrm{K_3}$ et le $(d - \mathrm{Ir} + l - \mathrm{Fe})(\mathrm{C_2O_4})_3\mathrm{K_3}$ qui semblaient convenir à notre étude. Nous avons écarté le premier dont les bandes d'absorption, situées dans le visible, sont trop intenses pour qu'on puisse mesurer commodément le pouvoir rotatoire. Le second a pu être préparé et taillé — non sans beaucoup de difficultés — en un cristal assez beau de couleur jaune verdâtre. Malheureusement, ce cristal s'est craquelé intérieurement dès qu'il a été plongé dans l'hydrogène liquide, toute mesure

(1) On pourrait songer à utiliser des solutions solidifiées, mais l'interprétation des résultats serait assez difficile.

(2) Les *ions* complexes des métaux de transition ne sont dédoublables que lorsque l'atome central forme des valences de coordination qui saturent ses couches électroniques superficielles et rendent l'ion complexe diamagnétique.

devenant impossible (¹). Nous avons donc renoncé provisoirement à étudier un cristal de cette espèce, bien qu'il ne soit pas exclu que, parmi un grand nombre d'échantillons, on puisse en trouver un qui demeure stable aux très basses températures. Mais les grosses difficultés de la préparation et de la taille de ces cristaux, jointes aux exigences particulières des recherches magnéto-optiques aux basses températures, rendent cette possibilité bien hasardeuse.

Parmi les cristaux présentant un pouvoir rotatoire de structure pur, nous n'avons pu trouver que le sulfate de nickel à 6 ou 7 molécules d'eau, ou le séléniate de nickel qui lui est isomorphe. C'est sur le sulfate de nickel à $6H_2O$ que s'est porté notre choix, car il est uniaxe (tandis que le cristal de SO_4Ni, $7H_2O$ est biaxe), donc plus facile à étudier. Nous exposerons donc dans ce chapitre les résultats que nous avons obtenus aux basses températures sur les propriétés rotatoires du sulfate de nickel hexahydraté soumis à l'action d'un champ magnétique. Nous rappellerons brièvement auparavant les résultats obtenus par divers auteurs sur les propriétés rotatoires du SO_4Ni, $6H_2O$.

2. Résultats expérimentaux concernant les rotations naturelle et magnétique du sulfate de nickel hexahydraté. — Le sulfate de nickel se présente à l'état cristallin sous plusieurs formes : la variété la plus commune, qui cristallise à la température ordinaire avec 7 molécules d'eau, est biaxe. Son pouvoir rotatoire a été étudié dans le visible par M. Longchambon [**51**]. Entre 35° et 55°, on peut faire cristalliser le sulfate de nickel avec 6 molécules d'eau sous deux formes α et β. La première, qui seule nous intéresse ici, est uniaxe et stable à la température ambiante ; on peut l'obtenir sous forme de monocristaux bleu vert assez gros.

Le α-SO_4Ni, $6H_2O$ est tétragonal. Sa structure a été étudiée au moyen des rayons X par MM. Beevers et Lipson [5]. Il existe quatre molécules par maille. Les groupes SO_4 sont disposés autour de l'atome de Ni aux sommets d'un tétraèdre régulier, la distance entre les atomes d'oxygène étant de 2,5 Å. Les groupes H_2O sont disposés aux sommets d'un octaèdre centré sur Ni, les molécules d'eau ayant un diamètre de 2,8 Å. Le cristal possède un plan de clivage parfait, parallèle à la direction (0,0,1). L'axe optique est perpendiculaire à ce plan.

MM. Ingersoll, Rudnick, Slack et leurs collaborateurs ont étudié de façon très complète le pouvoir rotatoire, l'absorption et le

(¹) Nous avons pu cependant mesurer le pouvoir rotatoire à la température ambiante, et contrôler ainsi le dédoublement du $Fe(C_2O_4)_3K_3$. Nous reviendrons sur ce point par ailleurs.

dichroïsme circulaire, de l'infra-rouge à l'ultra-violet, à la température ambiante et à 90° K [78]. L'absorption dans le proche ultra-violet a également été étudiée par M. Tréhin à la température ambiante [80]. MM. J. P. Mathieu et G. Vuldy ont, de leur côté, étudié dans la même région du spectre le pouvoir rotatoire et le dichroïsme circulaire à la température ordinaire [64, 88].

En ce qui concerne le pouvoir rotatoire magnétique, une étude sommaire en a été faite par les physiciens de l'école américaine à la température ordinaire et à 90° K [79]. M. J. Becquerel a, au cours d'expériences non publiées, étudié de façon très complète la rotation magnétique aux basses températures, pour la raie jaune du mercure. Il a bien voulu nous en communiquer les résultats — ce dont nous sommes heureux de le remercier ici — ; ceux-ci nous ont été d'une grande utilité dans l'orientation de nos expériences et la compréhension de nos résultats [1].

II. — Dispositif expérimental et méthodes de mesure.

Les expériences qui sont décrites ici ont été effectuées au Kammerling Onnes Laboratorium de l'Université de Leyde, d'avril à juin 1948. Le montage que nous avons utilisé est tout à fait analogue à celui employé par M. J. Becquerel dans ses expériences antérieures. Nous avons tiré largement profit du matériel qu'il avait bien voulu laisser à notre disposition, ainsi que des techniques qu'il avait mises au point — avec la collaboration de MM. Kammerlingh Onnes, de Haas et van den Handel — et qui nous ont été indiquées par ce dernier.

La figure 24 (Planche II) représente une photographie de l'ensemble du montage que nous avons utilisé en champ longitudinal.

1. Le montage optique. — La source lumineuse, non visible sur la photographie, est une lampe à vapeur de mercure Philora H. P. 300. Devant la source se trouve un condenseur destiné à former une image du tube incandescent dans l'entrefer de l'électro-aimant, dont il est distant de 3 m.

Le faisceau lumineux traverse un filtre destiné à isoler l'une des raies visibles du spectre du mercure, et situé à 2 m. de la lampe. Il traverse ensuite un polariseur Winkel-Zeiss : c'est un Glazebrook monté sur un cercle gradué de 160 mm. de diamètre, divisé en quarts de degré, et muni de deux verniers au 1/25. L'orientation de la

(1) Nous avons laissé de côté, dans cet exposé, tous nos résultats concernant la rotation magnétique aux basses températures du $SO^4Ni, 6H^2O$. Ils feront l'objet d'une publication séparée, en même temps, d'ailleurs, que l'interprétation théorique que nous en avons donnée.

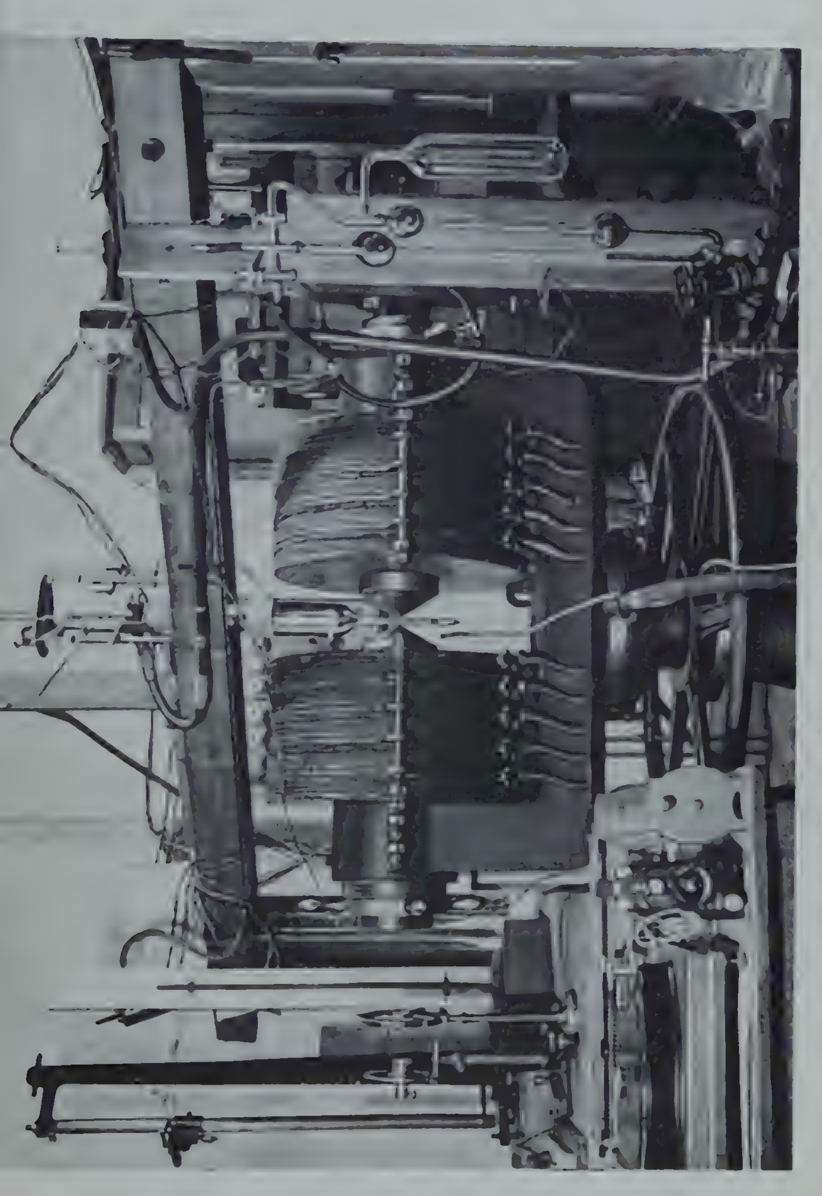


Fig. 24. — (Planche II). Montage pour l'étude des propriétés magnéto-optiques du nickel sulfate de hexahydrate aux très basses températures (Laboratoire Kammerlingh Onnes à Leyde).

vibration polarisée rectilignement qui en émerge peut être fixée avec une erreur inférieure au 1/100 de degré. On a réglé, une fois pour toutes, le polariseur de façon que la graduation o corresponde à une vibration émergente verticale. Le centrage rigoureux du faisceau dans l'électro-aimant est réalisé au moyen de deux pièces cylindriques qui s'adaptent sur le trou d'entrée de l'électro-aimant.

Le faisceau qui émerge de l'électro-aimant après avoir traversé le cryostat n'est plus conique, car il a été déformé par les parois cylindriques de ce dernier. On le reprend au moyen d'une lentille cylindrique dont le grossissement est de 2,5 dioptries quand le cryostat ne comprend que 4 tubes concentriques et de 5 dioptries quand il en comprend 6. La lumière tombe enfin sur un analyseur de Lippich comprenant deux prismes montés sur un cercle présentant les mêmes caractéristiques que celui du polariseur. L'analyseur est situé à 1,75 m. de l'entrefer de l'électro-aimant et à 50 cm. de la lentille cylindrique.

En champ transversal, le montage que nous avons employé est identique à celui qui vient d'être décrit ; cependant, pour remplacer le trou de la pièce polaire antérieure nous avons disposé un diaphragme de 2 mm. de diamètre situé à 60 cm. de l'entrefer.

2. L'électro-aimant et son circuit électrique. — L'électro-aimant, du type Weiss à circulation d'eau, est monté sur un cercle d'environ 40 cm. de diamètre, divisé en degrés, et muni d'un vernier au 1/10. Les pièces polaires sont tronconiques ; leur section a 10 mm. de diamètre. L'angle que fait leur arête avec l'horizontale est d'environ 60°. Elles sont percées d'un trou de 1 mm. de diamètre. Leur distance est réglée une fois pour toutes à 15 mm. au moyen d'une pièce de laiton calibrée.

L'électro-aimant est alimenté sous une tension continue de 110 volts au moyen d'un générateur ou de batteries par deux lignes montées en parallèle. Le circuit électrique destiné à faire varier et à mesurer l'intensité du courant dans l'électro-aimant est représenté sur la figure 25. L'existence des phénomènes de saturation oblige à beaucoup soigner la précision dans le repérage des intensités. Le gros rhéostat R règle approximativement l'intensité du courant, le réglage fin de celle-ci étant effectué au moyen du circuit des résistances marquées 1, 2, 3, 4. La résistance 1 est fixe et destinée à limiter à 2 A l'intensité maximum du courant dans les résistances. Le circuit des ampéremètres se compose de 3 parties, qui peuvent être isolées ou mises en service séparément au moyen des interrupteurs K_1, K_2 et K_3. La première partie (A_1, S_1) est utilisée quand le courant est inférieur à 16 A. L'erreur maximum du repérage des intensités est inférieure à 0,05 A. La deuxième partie (S_2) généralement non utilisée, est destinée, au moyen d'un branchement sur l'ampèremètre A_3, à contrôler les valeurs des intensités comprises entre 15 et 30 A avec une erreur

maximum de 0,03 A. Enfin la troisième partie (S_3, A_3) est utilisée pour mesurer les intensités comprises entre 15 et 150 A. L'erreur maximum est inférieure à 0,2 A.

Les champs magnétiques correspondant aux divers ampérages ont été mesurés en utilisant la rotation magnétique d'une cuve d'eau pure, comme au chapitre précédent.

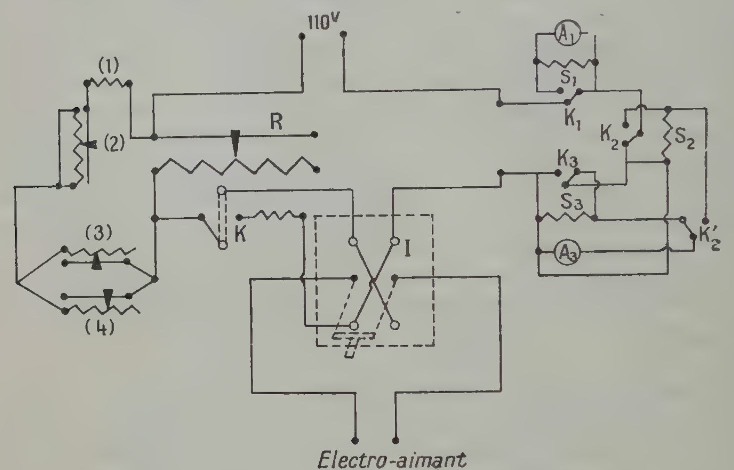


Fig. 25. — Circuit électrique de l'électro-aimant.

3. Le cryostat. — Nous avons employé un modèle de cryostat tout à fait semblable à celui utilisé par M. J. Becquerel pour ses mesures avec l'hélium liquide; il avait été établi en 1924 par MM. Kammerlingh Onnes et de Haas est perfectionné depuis par ce dernier [35]. Cependant, nous n'avons utilisé en général que deux tubes à double paroi coaxiaux au lieu de trois, ce qui augmente beaucoup la quantité de lumière transmise.

Le cryostat est représenté sur la figure 26. Le tube intérieur A contient l'hélium liquide dans lequel plonge la monture contenant les cristaux. Le tube A baigne dans l'hydrogène ou de l'azote liquide contenu dans le tube B. Dans la partie effilée, située dans l'entrefer, le tube d'hélium à un diamètre intérieur de 5,5 mm., et le tube d'hydrogène un diamètre extérieur de 14,5 mm. La longueur totale du tube B est de 42,5 cm. On empêche la condensation de vapeur d'eau sur la paroi extérieure de B au moyen d'un courant d'air comprimé dirigé sur l'entrefer. Il est absolument indispensable d'éviter l'introduction d'air dans le cryostat : l'air qui pénètre tombe, en effet, en neige au fond du cryostat; l'oxygène solide, qui est paramagnétique, est attiré dans l'entrefer et empêche toute mesure. Les tubes A et B

sont étanches (leurs chapeaux D et E sont serrés au moyen de colliers de caoutchouc). L'hydrogène ou l'azote liquide est introduit par la tubulure E, et le gaz sort par F. La tête D du cryostat porte le tube à hélium A et trois tubulures métalliques : G sert au remplissage, H est reliée à une pompe à vide destinée à abaisser la pression et J laisse passer la tige K qui supporte les cristaux. J se termine par une garniture L qui assure l'étanchéité tout en laissant la tige K suffisamment libre pour qu'on puisse modifier sa hauteur ou la tourner. L'hélium contenu dans A met environ 4 heures à s'évaporer.

La tige K est fixée rigidement au moyen du collier H à l'alidade N qui se déplace sur un cercle divisé P. Celui-ci a 160 mm. de diamètre ; il est divisé en 1/3 de degré et muni d'un vernier au 1/20. L'orientation du cristal est donc repérée avec une précision de l'ordre de la minute.

Le cercle P repose sur trois colonnes Q dont la hauteur est réglable et qui sont fixées sur une plate-forme R ; celle-ci est fixée, par l'intermédiaire de quatre cales métalliques de 20 mm. de haut, au bâti de bois qui supporte l'ensemble du cryostat (fig. 24, Planche II), et son horizontabilité est réglable au moyen des 3 vis T.

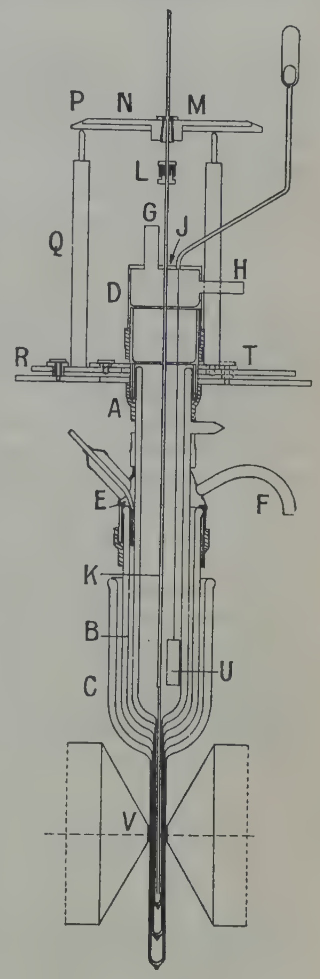


Fig. 26. — Cryostat pour l'étude magnéto-optique des cristaux dans l'hélium liquide.

La tige K se compose d'une partie métallique de 32,7 cm. de long prolongée par une partie de verre de 35,8 cm. Ces deux tiges, qui ont 5 mm. de diamètre, sont fixées l'une à l'autre par de la cire à cacheter, et soigneusement réglées en prolongement l'une de l'autre. Sur la tige de verre est fixée par le même moyen, et soigneusement centrée sur elle, une monture V portant les cristaux. La largeur de la monture est 4 mm., les diaphragmes carrés contre lesquels sont placés les cristaux ont 1,9 mm. de côté. Les cristaux sont fixés dans la monture au moyen de cire molle ; on prend bien soin de ne laisser aucun

interstice entre la monture et le cristal, afin d'éviter le passage de bulles de gaz qui gênent considérablement les mesures. La longueur totale de l'ensemble K + V est 87 cm.

4. Réglage du cristal. — Le cristal étudié doit être rigoureusement perpendiculaire au faisceau lumineux. On installe d'abord dans l'entrefer la tête D du cryostat, portant la tige K, à l'exclusion des vases A et B. La tige K est rendue verticale au moyen des vis T par comparaison avec un fil à plomb. Il faut ensuite amener la normale au cristal à être située dans un plan horizontal. Pour cela, on déplace le cristal dans sa monture jusqu'à ce que l'image réfléchie sur la face avant du cristal soit renvoyée à l'intérieur du trou de 1 mm. de diamètre qui perce la pièce polaire antérieure. On perfectionne ensuite ce réglage en utilisant deux repères situés dans un même plan horizontal, de part et d'autre de ce trou, à une distance angulaire de 45° : l'image réfléchie par le cristal doit passer exactement sur ces deux repères quand on tourne le cristal autour d'un axe vertical.

On place ensuite les vases A et B et on en effectue le remplissage. Avant de commencer les mesures, on règle la lame cristalline de façon que sa normale soit parallèle à l'axe de l'électro-aimant. Pour cela, on oriente la vibration incidente à 45° de l'horizontale, puis, faisant tourner l'alidade N de part et d'autre de la position cherchée, on repère les divisions du cercle P pour lesquelles on observe à l'analyseur des obscurcissements dus aux bords des anneaux qui existent en lumière convergente. On repère ainsi trois « franges » noires de part et d'autre de la position centrale. En faisant la moyenne des positions de ces franges prises deux à deux, on obtient 3 valeurs de la position cherchée qui coïncident en général (surtout si la lame cristalline est épaisse) à moins de 2 minutes près. C'est la moyenne de ces 3 valeurs que l'on adopte pour la position définitive du cristal.

III. — Dépouillement des résultats expérimentaux.

Celui-ci nécessite d'une part le calcul des températures, d'autre part, celui des champs qui agissent effectivement à l'intérieur du cristal.

1. Calcul des températures. — La détermination des températures qui règnent dans le cryostat se fait simplement à partir des pressions de vapeur correspondantes. Lorsque le vase A est rempli d'hélium, la pression est mesurée avec précision, toutes les trois minutes, au moyen d'un manomètre à mercure, dont les niveaux sont repérés avec

une erreur inférieure à 0,001 mm. à l'aide d'un cathétomètre. On mesure, en général, les hauteurs d_1 et d_2 du mercure dans les deux branches du manomètre et les flèches f_1 et f_2 des ménisques correspondants. La pression cherchée est égale à :

$$(1) \qquad p = d_1 - d_2 + \frac{1}{2}(f_1 - f_2) + \frac{1}{6R^2}(f_1^3 - f_2^3),$$

où R est le rayon des branches du manomètre.

Connaissant la pression, on peut déterminer la température au moyen des formules de Keesom. Nous avons préféré utiliser les courbes d'etalonnage $p = f(T)$, qui ont eté établies en tenant compte, dans le cas de l'hélium liquide, des corrections indiquées par MM. Bleaney et Simon [9].

2. Calcul du champ effectif. — Le champ qui agit effectivement dans le cristal n'est pas égal au champ extérieur. Il faut tenir compte, en effet, du champ démagnétisant et de l'interaction magnétique entre les ions. Nous donnons ci-dessous la méthode de calcul utilisée par ces corrections. Nous avons utilisé largement pour cela les indications qui nous ont été fournies par M. J. Becquerel.

M. Kramers [37] a montré que le champ effectif est donné par la formule :

$$(2) \qquad H_{eff} = H + \frac{4\pi}{3}(\alpha - \beta)\sigma\delta,$$

où H est le champ magnétique extérieur, σ l'aimantation par unité de masse et δ la densité. La correction se compose donc de deux parties :

a) $\frac{4\pi}{3}\alpha\sigma\delta$ représente l'interaction magnétique entre les ions. Quand le réseau est cubique, on a $\alpha = 1$. En ce qui concerne le sulfate de nickel, dont l'asymétrie est très faible [83], on peut considérer que cette valeur est encore correcte.

b) $\frac{4\pi}{3}\beta\sigma\delta$ représente le champ démagnétisant. M. Kramers donne pour le coefficient β la formule suivante, quand le cristal est un parallélépipède :

$$(3) \qquad \beta = \frac{3}{\pi}\left\{\frac{a}{l}\,\mathrm{Log}\left[\frac{(d+b)(c-b)}{(d-b)(c+b)}\right] + \frac{b}{l}\,\mathrm{Log}\left[\frac{(d+a)(c-a)}{(d-a)(c+a)}\right] + \mathrm{Arc\,tg}\,\frac{2abcl}{l^2c^2 - a^2b^2}\right\},$$

où l est l'épaisseur du cristal suivant la direction de H, $2a$ et $2b$ sont les dimensions des faces perpendiculaires au champ, et où l'on a posé :

$$d = \sqrt{a^2 + b^2} \qquad \text{et} \qquad c = \sqrt{a^2 + b^2 + l^2}.$$

Nous avons fait le calcul de β pour le cristal épais que nous avons utilisé le plus souvent, et dont les dimensions en millimètres étaient :

(4) $l = 3,50$; $2a = 3,60$; $2b = 10,00$.

On trouve ainsi (avec $\delta = 2,082$) :

(5) $$H_{eff} = H - 5,098\sigma.$$

Il reste à calculer σ pour toutes les valeurs correspondantes de H. On peut utiliser pour cela la rotation paramagnétique, qui est proportionnelle à l'aimantation moléculaire dans la direction de l'axe optique. La même proportionnalité existe aussi entre la susceptibilité moléculaire χ et la constante de Verdet paramagnétique, définie comme la limite, pour $H \to 0$, de $\frac{\rho_p}{H}$, ρ_p étant la rotation paramagnétique par millimètre de cristal. Soit $V_p(\lambda)$ la valeur de cette constante pour la longueur d'onde λ. Il doit exister, en principe, un coefficient k_λ, indépendant de H et T, tel que :

(6) $$\chi = k_\lambda V_p(\lambda),$$

χ étant naturellement indépendant de λ. Il suffit donc, en principe, de déterminer k_λ pour une seule longueur d'onde pour connaître la susceptibilité moléculaire, et par suite l'aimantation.

En réalité, la dispersion rotatoire magnétique varie sensiblement avec la température, en raison du déplacement et de la variation d'intensité — hors de tout champ magnétique — des bandes d'absorption ultra-violettes responsables de l'effet Faraday. k_λ dépend donc également de T, et n'a plus de signification très précise. Il serait peut-être plus normal de comparer la susceptibilité à une constante $V_p(\infty)$ qui serait définie comme la limite, pour $\lambda \to \infty$, du produit $\lambda^2 V_p(\lambda)$. En fait, pour le doublet jaune du mercure, on est déjà suffisamment éloigné des bandes ultra-violettes actives dans l'effet Faraday, pour que la dispersion rotatoire magnétique ne varie plus beaucoup avec T. Nous calculerons donc k_λ pour cette radiation, pour laquelle nous disposons à la fois des résultats de M. J. Becquerel et des nôtres. Les valeurs de σ que nous obtiendrons par cette méthode seront toujours suffisamment approchées pour le calcul des corrections relativement petites qui interviennent dans la détermination du champ effectif.

3. Détermination de k_{578}. — MM. Penney et Schlapp [77] ont calculé les susceptibilités moléculaires principales χ_1, χ_2, χ_3 des sels de nickel cristallisés à des températures suffisamment hautes pour que

l'on puisse postuler la convergente des développements en $\frac{1}{T}$ et limiter ceux-ci aux termes en $\frac{1}{T^2}$. Ils obtiennent les formules suivantes :

(7) $$\chi_1 = \frac{8N\mu_B^2}{3kT}\left(1 + 8\eta\alpha_1 + \frac{\theta_1}{kT}\right) - 8N\mu_B^2\alpha_1,$$

avec :

(8) $$\theta_1 = \frac{2}{3}\eta^2(\alpha_2 + \alpha_3 - 2\alpha_1).$$

χ_2 et χ_3 s'obtiennent à partir de (7) et (8) en permutant les indices 1, 2, 3. N est le nombre d'Avrogadro et μ_B le magnéton de Bohr ; α_1, α_2, α_3 sont des constantes qui définissent le champ cristallin et η la constante de couplage spin-orbite. (Nous employons la lettre η au lieu de λ utilisée par MM. Penney et Schlapp, pour éviter une confusion avec la longueur d'onde).

Ces formules supposent essentiellement que le champ cristallin possède la symétrie octaédrique, et qu'un champ à symétrie orthorhombique beaucoup plus faible s'y superpose, les axes principaux des deux portions du champ cristallin étant supposés parallèles. C'est la partie orthorombique de ce dernier qui produit l'anisotropie magnétique qui, comme on le sait, est relativement faible [83].

On ne tient pas compte des actions d'échange, c'est-à-dire que l'on néglige le champ moléculaire de Weiss.

La susceptibilité moléculaire moyenne s'écrit d'après (7) :

(9) $$\chi = \frac{1}{3}(\chi_1 + \chi_2 + \chi_3) = \frac{8N\mu_B^2}{3kT}\left[1 + (\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3)\left(\frac{8\eta}{3} - kT\right)\right].$$

Posons :

(10) $$Dq = -\frac{3}{10(\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3)}.$$

Il vient :

(11) $$\chi = \frac{8N\mu_B^2}{3kT}\left(1 - \frac{4\eta}{5Dq}\right) + \frac{4N\mu_B^2}{5Dq}.$$

Dans ces équations, Dq représente, suivant les notations de MM. Penney et Schlapp, la constante de la partie cubique du champ cristallin ; 18Dq représente la séparation maximum des niveaux d'énergie provenant de la décomposition par le champ cristallin de l'état fondamental $3F_4$ de l'atome de Ni^{++}.

Les constantes qui figurent dans l'équation (11) peuvent être calculées au moyen des mesures effectuées par M. Janes [33] sur les susceptibilités moléculaires moyennes de divers sels de groupe du fer entre la température ordinaire et celle de l'azote liquide. En ce qui

concerne le sulfate de nickel hexahydraté, le tableau I donne, en fonction de T, la susceptibilité paramagnétique moyenne par gramme de substance.

Tableau I

T	$\chi . 10^6$
82,2	56,89
169,0	27,96
205,3	23,19
230,1	20,72
298,5	16,13

Les susceptibilités paramagnétiques ont été calculées en déduisant des valeurs de la susceptibilité totale la valeur de la susceptibilité diamagnétique égale à $0,42.10^{-6}$ par gramme. L'expression de la susceptibilité moléculaire moyenne qui s'accorde le mieux avec les valeurs du tableau I est la suivante :

$$\chi T = 1,2155 + 0,0001703\ T. \tag{12}$$

La constante η est liée à la largeur totale $\Delta\nu$ du multiplet des niveaux 3F de l'atome de Ni^{++} par la relation :

$$\eta = -\frac{\Delta\nu}{S(2L+1)}, \qquad \text{avec } S = 1 \text{ et } L = 3. \tag{13}$$

M. Laporte a mesuré $\Delta\nu$ et trouvé la valeur 2 347 cm^{-1} [45].
On en déduit :

$$\eta = -335,3\ cm^{-1}. \tag{14}$$

On peut déduire des égalités (12) et (14) la valeur de la constante Dq de la partie cubique du champ cristallin :

$$Dq = 1\,223\ cm^{-1}. \tag{15}$$

Cette valeur est en bon accord avec les valeurs déterminées pour divers sels de nickel hexahydratés par plusieurs expérimentateurs : MM. J. Becquerel et W. Opechowski ont trouvé $Dq = 1\,069\ cm^{-1}$ pour le fluosilicate ; MM. Krishnan et Mookherji [39] ont trouvé, pour 15 sels de Ni hexahydratés, des valeurs de Dq allant de 1 079 à 1 356 cm^{-1}, la valeur moyenne étant égale à 1 201 cm^{-1}. Il convient de remarquer que l'équation (12) s'accorde avec (11) sans qu'il soit nécessaire de faire intervenir un point de Curie Θ. Si l'on admet l'existence d'un point de Curie, le calcul des valeurs les plus probables des constantes donne une valeur de Θ inférieure à 0°02 ; il est donc illusoire d'en tenir compte. Ce résultat confirme l'hypothèse,

faite par plusieurs physiciens, que le champ moléculaire de Weiss est négligeable dans les sels de Ni hexahydratés, y compris le α-SO_4Ni, $6H_2O$.

Nous calculerons maintenant les susceptibilités principales suivant l'axe optique $\chi_{\parallel}$ et perpendiculairement à l'axe optique $\chi_{\perp}$. Celles-ci sont données par les formules (7) et (8) où l'on fait :

$$\chi_{\parallel} = \chi_1, \quad \chi_{\perp} = \chi_2 = \chi_3, \qquad \alpha_{\parallel} = \alpha_1, \qquad \alpha_{\perp} = \alpha_2 = \alpha_3.$$

$$(16) \qquad \left\{ \begin{array}{l} \chi_{\parallel} = \dfrac{8N\mu_B^2}{3kT}\left(1 + 8\eta\alpha_{\parallel} + \dfrac{\theta_{\parallel}}{kT}\right) - 8N\mu_B^2\alpha_{\parallel}, \\ \theta_{\parallel} = \dfrac{4}{3}\eta^2(\alpha_{\perp} - \alpha_{\parallel}), \end{array} \right.$$

$$(17) \qquad \left\{ \begin{array}{l} \chi_{\perp} = \dfrac{8N\mu_B^2}{3kT}\left(1 + 8\eta\alpha_{\perp} + \dfrac{\theta_{\perp}}{kT}\right) - 8N\mu_B^2\alpha_{\perp}, \\ \theta_{\perp} = \dfrac{2}{3}\eta^2(\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}). \end{array} \right.$$

On en déduit l'anisotropie :

$$(18) \qquad \Delta\chi = \frac{8N\mu_B^2}{3}\Delta\alpha\left[\frac{8\eta}{kT} - \frac{2\eta^2}{(kT)^2} - 3\right],$$

où l'on a posé :

$$\Delta\chi = \chi_{\perp} - \chi_{\parallel} \qquad \text{et} \qquad \Delta\alpha = \alpha_{\perp} - \alpha_{\parallel}.$$

L'anisotropie $\Delta\chi$ du α-SO_4Ni, $6H_2O$ a été mesurée à diverses températures par MM. Krishnan, Chakravorty et Banerjee [38] et Krishnan, Mookherjee et Bose [40]. Le tableau II donne, outre les valeurs mesurées par eux, les valeurs de $\Delta\alpha$ que l'on peut en déduire, à l'aide de (18), η étant fourni par l'égalité (14).

TABLEAU II

T	$\Delta\chi . 10^6$	$-(\Delta\alpha . 10^{-10})$
146,7	264	3,833
151,0	253	3,809
170,8	216	3,815
191,0	187	3,801
210,2	165	3,801
225,5	153	3,804
230,5	148	3,819
232,7	146	3,796
251,9	133	3,800
272,7	122	3,799
294,1	112	3,788
303,1	109	3,792

On voit que $\Delta\alpha$ est pratiquement indépendant de la température. Sa valeur moyenne, déduite du tableau II, est :

(19) $$\Delta\alpha = -3{,}805 . 10^{10} = -7{,}468 . 10^{-6} \text{ cm.}$$

On a par ailleurs, d'après (10) :

(20) $$\alpha_{\parallel} + 2\alpha_{\perp} = -\frac{3}{10Dq} = -2{,}453 . 10^{-4} \text{ cm.},$$

et par suite :

(21) $$\begin{cases} \alpha_{\parallel} = -0{,}768 . 10^{-4} \text{ cm.}, \\ \alpha_{\perp} = -0{,}843 . 10^{-4} \text{ cm.} \end{cases}$$

Les formules (16) et (17) donnent alors, compte tenu de (14) :

(22) $$\chi_{\parallel} = \frac{1{,}2075}{T} - \frac{1{,}608}{T^2} + 0{,}0001598,$$

(23) $$\chi_{\perp} = \frac{1{,}2275}{T} + \frac{0{,}804}{T^2} + 0{,}0001755.$$

Ces équations ne sont pas valables aux très basses températures, mais semblent pouvoir s'appliquer au moins jusqu'aux températures de l'azote liquide. Les constantes de Verdet que nous avons mesurées entre 294°1 et 63°5 K peuvent être représentées en fonction de T par des expressions de même forme que (22) ou (23). En particulier, pour la raie jaune du mercure [1], on peut écrire :

(24) $$V_{578} = \frac{0{,}002628}{T} - \frac{00{,}03550}{T^2} + 2{,}977 . 10^{-5}.$$

D'après ce que nous avons dit plus haut, V_{578} est relié à $\chi_{\parallel}$ par la formule :

(25) $$V_{578} = \frac{\chi_{\parallel}}{k_{578}} + V_D,$$

où V_D désigne la constante de Verdet diamagnétique, qui est indépendante de T. La comparaison de (22) et (24) fournit les valeurs des constantes :

(26) $$\begin{cases} k_{578} = 456{,}2, \\ V_D = 2{,}942 . 10^{-5}. \end{cases}$$

Nous pouvons maintenant calculer le champ effectif en fonction de la rotation magnétique par millimètre ρ correspondant à des valeurs déterminées de H et de T. On a en effet :

(27) $$\rho = \rho_p - V_D H_{\text{eff}},$$

et :

(28) $$\sigma = \frac{k_{578}}{M} \rho_p,$$

(1) Nous avons utilisé, dans tous les calculs numériques de ce paragraphe, les résultats expérimentaux de M. J. Becquerel, en même temps que les nôtres.

où M est la masse moléculaire du α-$SO_4Ni, 6H_2O$ (M = 262,85). On déduit de (5), (26), (27) et (28) :

(29) $$H_{eff} = \frac{1}{1,00026}(H - 8,848\rho).$$

Cette formule est valable à toutes les températures, y compris celles de l'hélium liquide. Il est bien entendu que ρ désigne la rotation magnétique totale en degrés par millimètre, *pour la raie jaune de mercure*, correspondant au champ H.

Indiquons pour terminer l'ordre de grandeur de la correction $H - H_{eff}$: pour la température la plus basse utilisée par nous (T = 1°36 K) et pour un champ extérieur maximum de 26 790 gauss, cette différence est égale à 140 gauss.

IV. — Résultats.

Nous exposerons successivement les résultats que nous avons obtenus sur la variation du pouvoir rotatoire naturel avec la température et sur l'action du champ magnétique sur la rotation naturelle.

1. Variation de la rotation naturelle avec la température. — Nous avons résumé sur le tableau III les valeurs des rotations naturelles

TABLEAU III

	T	λ = 578 mμ	λ = 546 mμ	λ = 436 mμ	$\frac{\rho_{578}}{\rho_{546}}$
Température ambiante	294,1	1,44	0,85	− 1,75	1,69
Azote liquide	77,4	2,63	2,08	—	1,26
	70,0	2,64	2,11	—	1,25
	64,5	2,67	2,12	+ 0,08	1,26
Hydrogène liquide	20,3	2,79	2,21	+ 0,19	1,26
	17,5	—	2,23	—	—
	14,2	2,83	2,24	+ 0,21	1,26
Hélium liquide	4,23	2,87	2,30	+ 0,29	1,25
	2,03	2,87	2,32	+ 0,29	1,24
	1,76	2,88	2,35	+ 0,30	1,23
	1,58	2,90	2,35	+ 0,31	1,23
	1,36	2,90	2,37	+ 0,32	1,22

par millimètre ρ_n mesurées par nous, entre 1°36 et 294°1 K, pour les trois raies visibles du mercure, ainsi que celles du rapport de dispersion des raies jaune et verte.

On voit que la rotation naturelle croît régulièrement à mesure que la température diminue. Pour la raie indigo, elle change de signe peu avant le domaine des températures de l'azote liquide. Les résultats du tableau III concordent dans l'ensemble avec ceux de l'école américaine [78], bien que quelques écarts assez petits puissent y être notés. Nous avons représenté sur la figure 27, la variation de ρ_n en fonction de log T pour les trois radiations que nous avons utilisées.

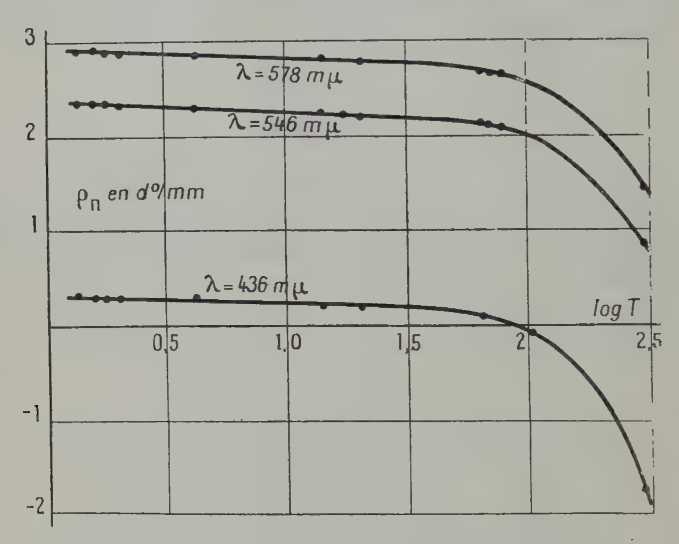


Fig. 27. — Variation de la rotation naturelle en fonction du logarithme de la température absolue.

2. Action du champ magnétique sur la rotation naturelle. — Nous avons observé, à partir de 20°3, une modification de la rotation naturelle sous l'action du champ magnétique.

Cette modification reste toujours assez petite et nous n'avons pu l'étudier de façon précise qu'en faisant usage de cristaux épais : celui que nous avons utilisé le plus souvent avait 3,50 mm. d'épaisseur. Aussi, nos résultats les plus précis sont-ils relatifs à la raie verte, pour laquelle l'absorption du α-SO_4Ni, $6H_2O$ est minime. Pour la raie jaune, nous avons dû diminuer l'épaisseur du cristal étudié ; les résultats sont donc moins précis. Il en est de même de la raie indigo, pour laquelle nous avons employé un cristal de 0,81 mm. d'épaisseur ; cependant, l'effet étant nettement plus grand pour cette radiation que

pour les deux précédentes, la précision relative reste de l'ordre de grandeur de celle que nous avons obtenue avec la raie jaune.

a) *Résultats en champ longitudinal.* — En champ longitudinal, le sens de la dissymétrie des rotations magnétiques observées traduit une *augmentation* de la valeur absolue de la rotation naturelle pour les deux raies jaune et verte du mercure. Elle est de signe opposé pour la raie indigo et traduit au contraire une *diminution* de la valeur absolue de la rotation naturelle. Cette modification $\Delta\rho_n$ du pouvoir rotatoire, pour les températures les plus basses, croît d'abord

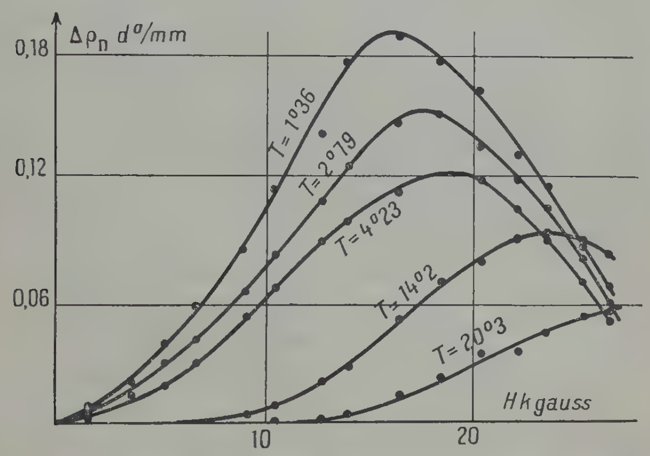


Fig. 28. — Modification de la rotation naturelle par un champ magnétique longitudinal, en fonction de l'intensité du champ, pour différentes températures ($\lambda = 546$ mμ).

avec le champ, passe par un maximum et décroît ensuite à mesure que le champ augmente.

Nous avons représenté sur la figure 28, les variations de $\Delta\rho_n$ par millimètre de cristal en fonction du champ effectif *pour la raie verte du mercure*, à différentes températures de l'hydrogène et de l'hélium liquide. Le tableau IV ci-contre donne les valeurs numériques que nous avons obtenues.

Il convient de remarquer que les dissymétries effectivement mesurées sont 7 fois plus grandes que les valeurs indiquées dans ce tableau et que, par suite, les erreurs commises sont de l'ordre de 2 à 3 millièmes de degré. Nous avons représenté sur la figure 29 les valeurs de $\Delta\rho_n$ à différentes températures pour la raie indigo (courbes I, II et III) et pour la raie jaune (courbes IV, V et VI). Rappelons que, pour cette dernière radiation, la variation de la rotation natu-

Tableau IV

$\Delta\rho_n$ *par millimètre pour* $\lambda = 546$ mμ.

H eff.	T = 20,3	T = 14,2	T = 4,23	T = 2,79	T = 1,36
1 486	—	—	0,003	0,005	0,007
3 629	—	—	0,014	0,020	0,021
5 185	—	—	0,018	0,029	0,039
6 740	—	—	0,029	0,040	0,057
9 021	—	0,004	0,051	0,063	0,083
10 508	—	0,008	0,066	0,081	0,113
12 789	0,001	0,020	0,088	0,107	0,139
14 033	0,003	0,027	0,098	0,124	0,174
16 418	0,013	0,050	0,111	0,144	0,186
18 561	0,021	0,068	0,119	0,149	0,173
20 462	0,034	0,077	0,117	0,133	0,160
22 156	0,034	0,088	0,103	0,117	0,129
23 711	0,043	0,091	0,089	0,104	0,114
25 405	0,050	0,088	0,067	0,079	0,086
26 649	0,053	0,081	0,050	0,056	0,066

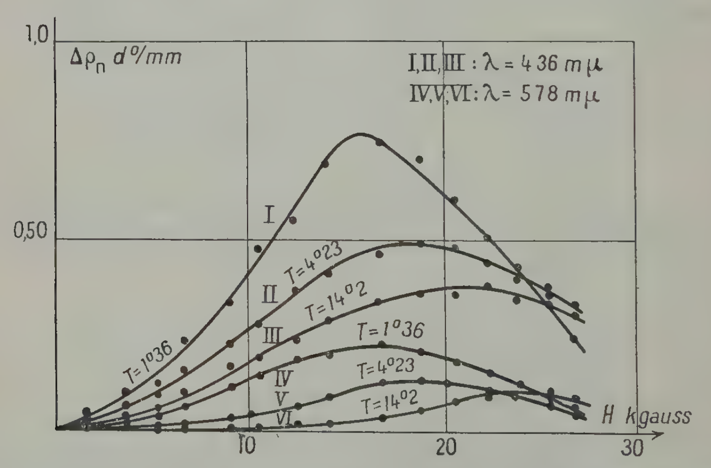


Fig. 29. — Modification de la rotation naturelle par un champ magnétique longitudinal, en fonction de l'intensité du champ ($\lambda = 436$ et 578 mμ).

relle est de signe opposé à celui des variations observées pour les deux autres raies. Le tableau V indique enfin, pour différentes températures, les valeurs (approximatives) de $(\Delta\rho_n)_{max}$ et de $\left(\frac{\Delta\rho_n}{\rho_n}\right)_{max}$ pour les trois radiations utilisées.

TABLEAU V

	λ mμ	T = 14°2	T = 4°23	T = 2°79	T = 1 36
$(\Delta\rho_n)_{max.}$	578 546 436	0,106 0,092 — 0,36	0,138 0,120 — 0,49	— 0,150 —	0,217 0,187 — 0,76
$\left(\frac{\Delta\rho_n}{\rho_n}\right)_{max.}$	578 546 436	0,038 0,041 — 1,7	0,048 0,052 — 1,7	— 0,065 —	0,075 0,079 — 2,4

b) *Résultats en champ transversal.* — Nous n'avons étudié l'action d'un champ transversal que pour la raie verte du mercure et un cristal de 3,50 mm. d'épaisseur. La modification du pouvoir rotatoire observée varie sensiblement avec l'azimut de la vibration incidente : ω est l'angle que fait celle-ci avec la direction des lignes de force du champ magnétique. $\Delta\rho_n$ est, *en valeur algébrique*, la variation de la rotation naturelle par millimètre de cristal.

TABLEAU VI

$\Delta\rho_n$ *par millimètre pour* λ = 546 mμ *et* T = 1°36 K.

H eff.	ω = 0	ω = 45°	ω = 90°
1 486	— 0,051	— 0,014	—
3 629	— 0,117	— 0,051	—
5 185	— 0,229	— 0,074	— 0,028
6 740	— 0,262	— 0,142	— 0,060
9 021	— 0,308	— 0,174	— 0,088
10 508	— 0,280	— 0,142	— 0,068
12 789	—	— 0,114	— 0,057
14 033	— 0,211	— 0,091	— 0,043
16 418	— 0,126	— 0,028	+ 0,014
18 561	— 0,057	+ 0,023	+ 0,054
20 462	+ 0,034	+ 0,045	+ 0,083
22 156	+ 0,114	+ 0,151	+ 0,120
23 711	+ 0,160	+ 0,172	+ 0,137
25 405	+ 0,228	+ 0,203	+ 0,174
26 649	+ 0,246	+ 0,202	+ 0,188

La figure 30 représente, en fonction du champ, les valeurs de $\Delta\rho_n$ du tableau VI, ainsi que celles de $\Delta\rho_n$ par millimètre pour T = 4°23 K, ω = 0 et λ = 546 mμ (courbe en pointillé). On remarquera que les courbes en champ transversal ont la même forme qu'en

champ longitudinal, mais que la variation initiale de la rotation naturelle s'effectue en sens opposé, la position du maximum correspondant à un champ plus faible (9 000 gauss environ) qu'en champ longitudinal (environ 15 000 gauss pour T = 1°36).

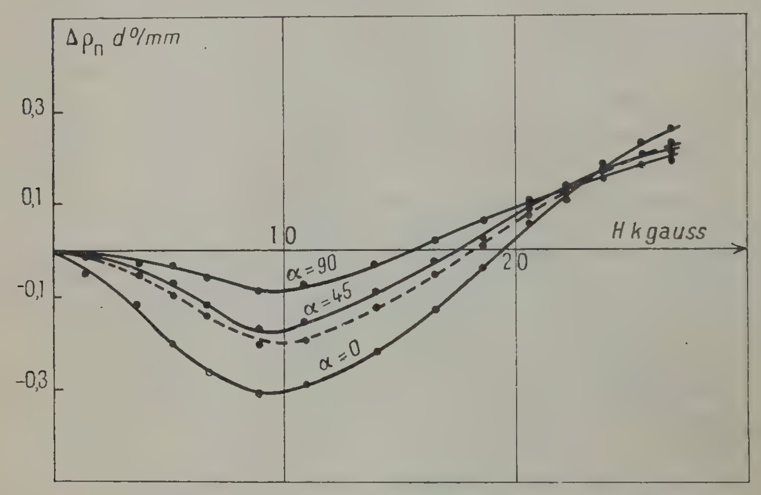


Fig. 30. — Modification de la rotation naturelle par un champ transversal, en fonction de l'intensité du champ.

Nous nous sommes contenté jusqu'ici d'exposer le résultat de nos mesures sans les commenter. Nous reviendrons au chapitre VIII sur les conclusions que l'on peut tirer de ces mesures et l'interprétation que l'on peut en donner.

CHAPITRE V

Action d'un champ électrique sur le pouvoir rotatoire naturel du sel de Seignette cristallin [50].

I. — Introduction.

1. Position du problème. — Les chapitres qui précèdent ont montré que l'action orientatrice du champ magnétique n'est efficace que dans des circonstances particulières, qui sont difficiles à réaliser expérimentalement. L'action du champ électrique est susceptible de donner

Annales de Physique
12e Série, t. 5 (Mars-Avril 1950).

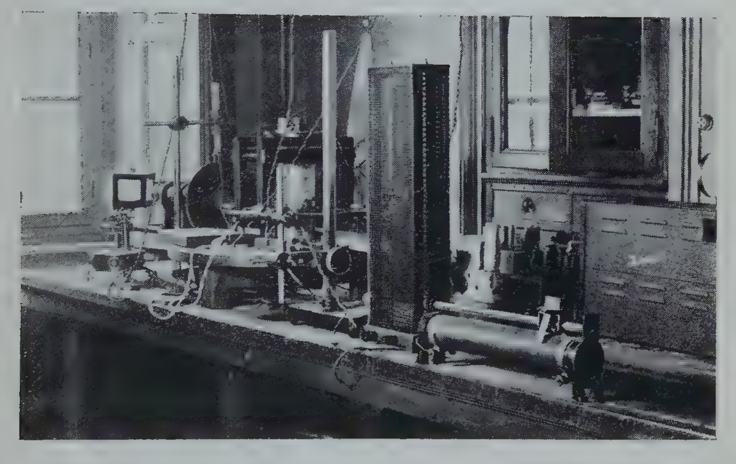


Fig. 33. — (Planche III). Montage pour l'étude de l'action du champ électrique sur le pouvoir rotatoire du sel de Seignette cristallin (Laboratoire des Recherches physiques à la Sorbonne).

Masson et Cie, Éditeurs

des résultats plus nets, car l'orientation par un champ électrique est en général plus complète que celle produite par un champ magnétique.

Cependant, l'étude expérimentale se heurte ici à des difficultés d'un autre ordre. La nécessité d'employer des champs élevés, de l'ordre de 100 u. e. s., introduit des phénomènes parasites qu'il est difficile d'éviter. La conductibilité, l'électrostriction pour les liquides, la piézoélectricité par les cristaux, sont des phénomènes qui viennent troubler les observations. De telles recherches ont cependant été effectuées par M. de Mallemann sur la biréfringence électrique des liquides actifs [54]. Le dispositif expérimental employé par cet auteur était basé sur la méthode des charges instantanées de Pauthenier [71], qui, dans le cas des liquides, permet d'éliminer complètement les phénomènes de conductivité et d'électrostriction. Malgré tout, l'extrême petitesse des écarts à la théorie de Gouy observés par M. de Mallemann (nous en avons parlé dans notre introduction, p. 157), n'encourage pas à étudier le phénomène de variation du pouvoir rotatoire sous l'action d'un champ longitudinal dans les liquides actifs.

Une coïncidence nous a paru, pourtant, fournir un cas exceptionnellement favorable. On sait que les propriétés électriques très particulières du sel de Seignette, qui font de ce corps le correspondant électrique des corps ferromagnétiques, sont dues probablement à une orientation quasi-totale des dipôles moléculaires qu'un champ très faible suffit à réaliser. Il se trouve justement que ce sel est doué de pouvoir rotatoire. Son étude, du point de vue qui nous occupe, paraît donc extrêmement intéressante. Mais les difficultés expérimentales, malgré la faiblesse du champ électrique à utiliser, et en raison même des propriétés spéciales du sel de Seignette, restent très importantes :

a) Les cristaux du sel de Seignette sont très fragiles et sensibles à toute variation inhomogène de température.

b) Ce sont des cristaux *biaxes*. Leur pouvoir rotatoire est beaucoup plus difficile à mesurer que celui des cristaux uniaxes, car l'orientation du faisceau lumineux parallèlement à l'un des axes optiques doit être beaucoup plus rigoureuse. M. Longchambon a, depuis longtemps, étudié en détail la technique de mesure du pouvoir rotatoire des cristaux biaxes [51]. Nous nous sommes largement inspiré de sa méthode, que nous avons adaptée aux conditions particulières dans lesquelles nous étions placé ; nous l'avons également un peu simplifiée pour profiter du fait que nous disposions d'un analyseur elliptique de Chaumont.

c) Il est nécessaire d'étudier le cristal à des températures comprises entre — 20° et + 20°. Par suite, il faut mettre au point un dispositif de refroidissement compatible avec une étude optique.

d) Enfin, la conductivité et surtout la piézoélectricité du sel de Seignette étant notables, même dans les champs faibles, il faut les éliminer en employant un dispositif de charge électrique périodiquement interrompue. Les champs que nous avons utilisés étant relativement faibles, nous n'avons pas jugé nécessaire d'employer la méthode de Pauthenier, qui présente de multiples inconvénients pour les mesures visuelles. Nous avons mis au point un dispositif de production d'une tension variable en dents carrées, au moyen de tubes électroniques.

2. Structure cristalline et propriétés électriques du sel de Seignette. — Le tartrate double de sodium et de potassium ($C_4H_4O_6NaK,4H_2O$), appelé également sel de Seignette, ou sel de Rochelle, se présente sous ses deux formes énantiomorphes, dont la plus commune est droite. On peut le faire cristalliser facilement à une température inférieure à 40° C. Les gros cristaux que l'on obtient restent stables jusqu'à 55° C ; ils se transforment alors en un mélange des deux tartrates de sodium et de potassium qui se dissolvent complètement à 58° C.

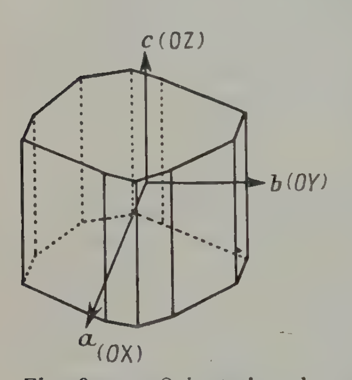


Fig. 31. — Orientation des axes cristallographiques du sel de Seignette.

Le cristal est orthorhombique (groupe : V_3). Sa structure a été étudiée au moyen des rayons X par MM. Beevers et Hughes [4]. Il y a quatre molécules par maille. Du point de vue optique, les axes *a*, *b*, *c* de l'ellipsoïde de Fresnel sont respectivement parallèles à OX, OY et OZ (fig. 31). Le plan des axes optiques est XOZ (010). Leur bissectrice aiguë est OX. On a, pour le jaune :

$$2V = 49°40'.$$

Le pouvoir rotatoire est, d'après Dufet [23], de 1°35 par millimètre pour la raie D, suivant l'un ou l'autre des axes optiques. Les propriétés électriques des cristaux du sel de Seignette ont fait l'objet d'un nombre considérable de travaux. On pourra se reporter, pour tous les détails, au livre de M. Cady [15] et aux articles généraux de M. Mueller [68, 69]. Le cristal présente, entre deux températures caractéristiques (« points de Curie » ferro-électriques), qui sont égales, *s'il est complètement libre*, à $\theta_1 = +24°5$ et $\theta_2 = -19°4$, une analogie complète avec les corps ferromagnétiques.

II. — Dispositif expérimental et méthodes de mesure.

Nous décrirons successivement les parties les plus importantes du montage optique, la méthode de mesure du pouvoir rotatoire et les dispositifs producteurs de tensions.

1. Le montage optique. — Comme nous l'avons indiqué au début de ce chapitre, le montage que nous avons utilisé diffère sensiblement de celui de M. Longchambon. Le schéma en est représenté sur la figure 32. La figure 33 (Planche III) est une photographie de l'ensemble du montage.

La source S est une lampe à vapeur de mercure Philora H. P. 300 ;

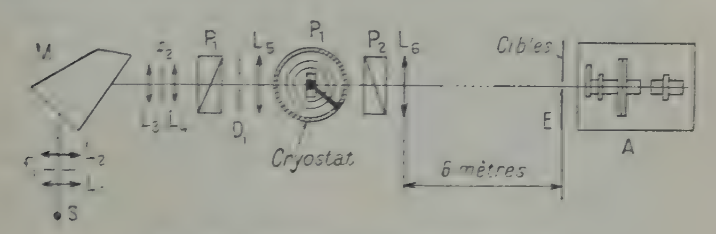


Fig. 32. — Schéma du montage optique.

le monochromateur M est celui qui a été décrit au chapitre III (p. 55), de même que l'analyseur elliptique A.

a) *Le cristal.* — Dans un gros prisme naturel de sel de Seignette droit, nous avons taillé perpendiculairement à l'un des axes optiques une lame de 8 mm. d'épaisseur. La détermination des axes optiques se déduit aisément de celle des axes cristallographiques (p. 242). Pour fixer la position de ces derniers, on peut utiliser les figures de corrosion, qui sont caractéristiques, ou, plus simplement, on peut, quand cela est possible, reconnaître la position des faces naturelles du cristal en mesurant les angles des faces brutes.

b) *Le cryostat et la monture du cristal* (fig. 34). — Le cryostat consiste en deux vases de verre Pyrex coaxiaux, reliés par deux tubes *a* et *b* scellés avec eux. Ces tubes sont terminés par deux glaces de fermeture G_1 et G_2 de 12 mm. de diamètre et de 1 mm. d'épaisseur. Le vase A est rempli de glace fondante ou, dans certains cas, d'un mélange réfrigérant glace-sel à 30 o/o de sel. Le vase B est rempli d'huile de paraffine très pure, afin d'isoler électriquement l'ensemble du cristal et de sa monture. Ceci a d'ailleurs pour effet supplémentaire de supprimer à peu près complètement la lumière diffusée par les irrégularités de la surface du cristal. Le vase B est fermé par une

rondelle de caoutchouc C portant les électrodes E_1 et E_2, l'axe D de la monture du cristal (qui peut tourner librement, C demeurant fixe), et les fils F_1 et F_2 du couple thermoélectrique.

La monture du cristal est en plexiglass, pour éviter tout contact métallique avec le cristal et ses armatures. Son axe D est vissé sur un cercle divisé K qui repose sur le support à hauteur et horizontabilité réglables P. Une alidade solidaire de D permet de repérer sur le cercle K la position du cristal à une minute près. Le cristal est simplement posé sur le support M de la monture, afin d'éviter les phénomènes parasites de piézoélectricité inverse qu'une pression très légère suffirait à produire. Les armatures du condensateur Q_1 et Q_2 sont constituées par deux feuilles minces d'étain, qui sont appliquées, mais non collées, sur le cristal au moyen d'une solution diluée de baume de Canada dans du xylène. Ceci permet d'assurer un contact satisfaisant du cristal avec ses armatures, car la couche de passage formée par la colle, qui diminue toujours la valeur du champ électrique interne, est extrêmement mince. Les armatures couvrent complètement la surface du cristal, à l'exception d'une ouverture circulaire de 1,50 mm de diamètre ménagée en son centre pour permettre le passage de la lumière. La section droite de notre cristal, perpendiculairement au champ, a en gros la forme d'un rectangle de 18 sur 25 mm. Nous avons admis que, dans le cylindre central traversé par la lumière, les déformations du champ électrique dues aux bords extérieurs du cristal peuvent être négligées.

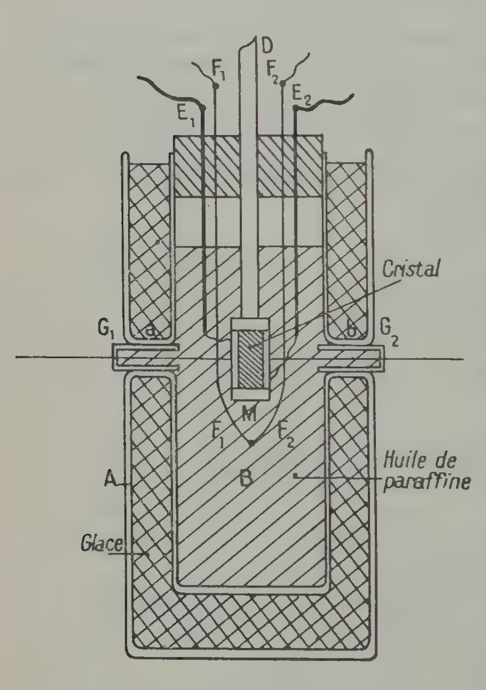


Fig. 34.
Le cryostat et la monture du cristal.

Les températures sont mesurées au moyen d'un couple cuivre-constantan (cf. p. 210). La soudure froide plonge dans l'huile de paraffine contenue dans le vase B au voisinage immédiat du cristal; la soudure chaude baigne dans la vapeur d'eau produite par un

ébullioscope. Les fils du couple sont reliés à un millivoltmètre permettant d'apprécier le 1/40 de millivolt. Une différence de 100° entre les températures des soudures produit un déplacement de 4,02 mv. Par suite, l'erreur maximum est de l'ordre de 0°5, ce qui est suffisant pour ce genre de mesures. Pour toutes les mesures effectuées à une température *constante*, nous avons, en outre, contrôlé celle-ci au moyen d'un thermomètre plongé à intervalles réguliers dans l'huile de paraffine. Lorsque le vase A est rempli de glace fondante, la température au voisinage du cristal varie entre 0°2 et 0°3 Centigrade.

Les armatures Q_1 et Q_2 sont reliées aux électrodes E_1 et E_2 au moyen de fils de cuivre très fins, soudés sur les électrodes et ayant avec Q_1 et Q_2 un simple contact, assez ferme cependant; E_1 et E_2 sont reliées aux bornes de tension.

2. Méthode de mesure du pouvoir rotatoire. — a) *Orientation de l'axe optique parallèlement au faisceau.* — La fente f_2 du monochromateur (fig. 32) sert de source monochromatique. La lentille L_4 est réglée de façon à produire un faisceau aussi parallèle que possible. Le faisceau traverse un polariseur à champ normal P_1 monté sur un cercle divisé de 160 mm. de diamètre. L'azimut de la vibration émergente peut être déterminé à une minute près. Le diaphragme D_1, placé immédiatement après P_1, a un diamètre de 8 mm. Le faisceau traverse ensuite une lentille L_5 très convergente de distance focale 7 cm. Celle-ci forme sur la face avant du cristal une image très fine de f_2 ayant 0,5 mm. de largeur et 3 mm. de hauteur. Après avoir traversé le cristal, la lumière est reçue sur un second polariseur à champ normal P_2, croisé avec P_1, et de grande ouverture ($\varnothing = 5$ cm. environ), puis sur une lentille L_6 de grande distance focale (6 m.). Dans ces conditions, on observe sur un écran placé peu après L_6 de beaux anneaux d'interférence en lumière convergente.

Pour la détermination du pôle de l'axe, nous avons procédé de la façon suivante : si l'on tourne P_2 dans le même sens que celui dans lequel a tourné la vibration lumineuse dans le cristal, deux points noirs se détachent du centre et s'en écartent symétriquement en décrivant chacun une spirale, tandis que l'ensemble des anneaux s'estompe progressivement. Il existe une position de P_2 pour laquelle ces deux points sont très noirs et très distincts. Nous avons reçu leur image sur un écran E, placé au foyer de L_6, sur lequel sont tracées, au moyen de peinture phosphorescente, deux cibles ayant les dimensions de l'image des deux points. Entre celles-ci et rigoureusement au centre, est percé un trou T de 12 mm. de diamètre. Après une période d'adaptation dans l'obscurité de 15 à 20 minutes, l'image des deux points noirs est suffisamment visible pour qu'il soit possible de placer l'écran E de façon que cette image vienne se placer exactement sur les cibles lumineuses. Il ne reste plus qu'à placer l'analyseur

elliptique A derrière le trou T. La pupille d'entrée de l'appareil possède un diamètre de 16 mm. Par suite, la position du pôle de l'axe peut être pointée avec une erreur maximum de l'ordre de 1,5 minute.

b) *Dispositif par les mesures.* — Le réglage précédent étant effectué, on enlève la lentille L_5 et le polariseur P_2.

3. Dispositifs producteurs de tensions. — Nous avons employé principalement deux types de tension.

a) *Tension continue.* — Celle-ci est obtenue au moyen de 8 piles de 103,5 volts chacune, montées en série. Par suite, la tension appliquée aux bornes B_1 et B_2 ne peut varier de façon continue. Nous avons pu lui donner des valeurs égales à des multiples entiers de 103,5 volts en reliant à B_1 et B_2 un nombre variable de piles. Pour les tensions inférieures à 103,5 volts, il était difficile d'utiliser un dispositif potentiométrique ordinaire, car, afin d'augmenter la durée de vie de nos piles, nous avons dû en limiter le débit le plus possible. Nous avons donc opéré à l'aide d'un potentiomètre discontinu, obtenu en montant en série 5 résistances de 50 000 Ω chacune.

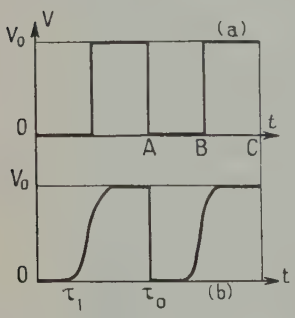


Fig. 35. — Profils des tensions périodiquement interrompues.

b) *Tension en dents carrées.* — Afin de supprimer les phénomènes parasites de conductibilité et de piézoélectricité inverse, il est nécessaire, comme nous l'avons dit, de ne charger le cristal que pendant un temps très court. La méthode employée jusqu'ici par la plupart des expérimentateurs, qui consiste à utiliser un courant alternatif dont une alternance est supprimée, nous a paru peu satisfaisante. Il est préférable, en effet, d'employer une tension en dents carrées (fig. 35, *a*) dont il est possible de faire varier la hauteur V_0, la fréquence f et le temps de charge τ, défini par la relation :

$$\tau = \frac{1}{f} \cdot \frac{BC}{AC}. \tag{1}$$

Ce problème, étant donné l'ordre de grandeur de V_0 ($\sim$ 800 volts), est assez difficile. La méthode classique consiste à produire une tension périodique au moyen d'un ou plusieurs oscillateurs, à amplifier cette tension au moyen d'amplificateurs à lampes, puis à l'écrêter par des tubes électroniques fonctionnant en « tout ou rien », de façon à obtenir des paliers carrés. Ce montage, qui nécessite au moins

8 lampes, nous a semblé trop compliqué pour le but que nous nous proposions.

Il convient de remarquer, en effet, que nous n'avons pas besoin d'un palier BC rigoureusement carré. L'essentiel est de produire aux bornes du cristal une tension qui s'annule durant une fraction de

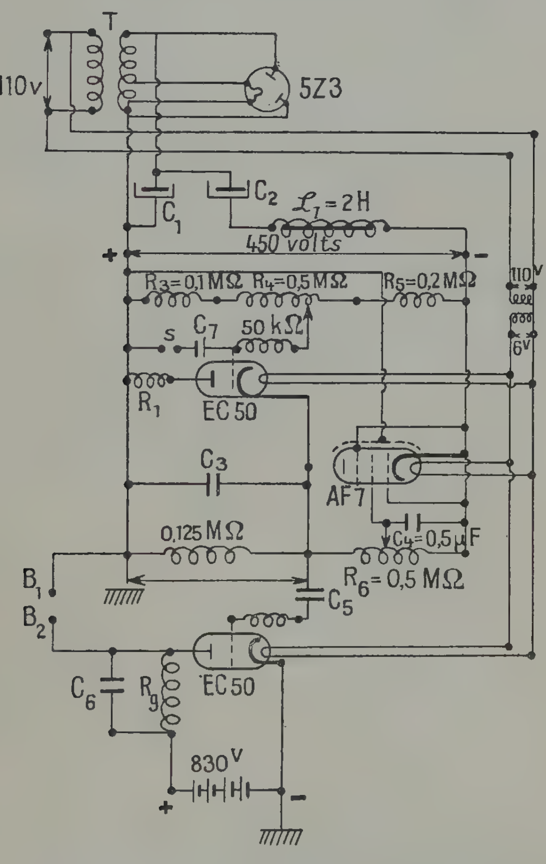


Fig. 36. — Schéma du montage électronique pour la production de tensions en dents carrées.

période réglable. Si, par exemple, la tension varie en fonction du temps suivant la courbe de la figure 35 *b*, il suffit de remplacer V_0 par :

$$V_1 = \frac{1}{\tau_0 - \tau_1} \int_{\tau_1}^{\tau_0} V(t)dt. \qquad (2)$$

Dans ces conditions, nous avons estimé qu'il était plus simple d'employer le dispositif de la figure 36 : un transformateur T, ali-

menté par le secteur, fournit une tension secondaire de 550 volts. Celle-ci est redressée à l'aide d'une valve biplaque à haute tension 5Z3, puis filtrée au moyen des condensateurs électrolytiques C_1 et C_2 (12 μF) et de la self L_1 (2 henrys). La tension continue disponible à la sortie est de 450 volts. Celle-ci est appliquée à un thyratron (EC50), c'est-à-dire une triode à atmosphère d'hélium montée en générateur d'oscillations de relaxation. Le thyratron sert de tube à décharge, tandis qu'une penthode AF7 sert de source de courant constant. En modifiant les valeurs de la résistance R_1 et de la capacité C_3, on peut modifier la fréquence des oscillations de relaxation et leur tension maximum. Nous avons pris $R_1 = 100\ \Omega$ et $C_3 = 2\ \mu F$, ce qui nous a donné une tension maximum de 100 volts, et une fréquence d'oscillations variant entre 8 et 80 p. s. L'amplitude de la tension en dents de scie est réglée au moyen du potentiomètre R_4 (qui commande la tension de la grille du thyratron), tandis que sa fréquence est réglée à l'aide du potentiomètre R_6 qui fait varier la tension grille-écran de la penthode de charge.

La tension en dents de scie ainsi obtenue est ensuite appliquée, par l'intermédiaire du condensateur C_5 (1 μF), à la grille d'un deuxième thyratron. La cathode de celui-ci est reliée à la masse, tandis qu'à la plaque on applique une tension continue de 830 volts, produite par une série de piles, par l'intermédiaire d'un système capacité-résistance (R_9, C_6) qui sert également à la décharge du condensateur constitué par le cristal. La tension appliquée aux bornes B_1 et B_2 est prise entre le point Q et la masse.

La hauteur des tensions utilisées est mesurée simplement au moyen d'un voltmètre (qui donne directement la tension moyenne). La fréquence est mesurée à l'aide d'un oscillographe, en utilisant comme tension de synchronisation la tension en dents de scie appliquée par l'intermédiaire d'un condensateur C_7 de 0,1 μF. Le temps de charge τ est déterminé avec une approximation suffisante à partir de la fréquence, en appréciant sur l'écran de l'oscillographe le rapport $\frac{BC}{AC}$ de la formule (1).

4. Détermination du champ électrique effectif. — La répartition du champ électrique entre les armatures d'un condensateur troué n'est pas homogène. Une détermination rigoureuse du champ électrique en chaque point est très compliquée, du point de vue mathématique. Nous nous contenterons ici de calculer le champ électrique moyen suivant l'axe, ce qui d'ailleurs est tout à fait suffisant dans la pratique.

Soient V la tension appliquée aux bornes, e la distance des armatures et r le rayon du trou percé dans celles-ci. Un calcul élémentaire montre que le champ en un point de l'axe, situé à la distance x de l'une des armatures, est donné par l'expression :

$$E(x) = A(x) \frac{V}{e}, \qquad (3)$$

où nous avons posé :

(4) $$A(x) = \frac{1}{2}\left\{\frac{x}{(x^2+r^2)^{1/2}} + \frac{e-x}{[(e-x)^2+r^2]^{1/2}}\right\}.$$

$A(x)$ est maximum pour $x = \frac{e}{2}$, c'est-à-dire au centre du condensateur, où il a pour valeur :

(5) $$A\left(\frac{e}{2}\right) = \frac{e}{(e^2+4r^2)^{1/2}},$$

et minimum pour $x = 0$ et $x = e$, où seules les charges d'une armature contribuent au champ :

(6) $$A(0, e) = \frac{e}{2(e^2+r^2)^{1/2}}.$$

Nous calculerons, pour notre usage pratique, une valeur moyenne de $A(x)$ à l'intérieur du domaine considéré (voisinage de l'axe) :

(7) $$\overline{A} = \frac{1}{e}\int_0^e A(x)dx = \frac{1}{e}[(e^2+r^2)^{1/2} - r].$$

On vérifie que $\overline{A}$ reprend la valeur unité si l'on fait : $r = 0$. En ce qui concerne nos expériences, nous avons :

(8) $$\begin{cases} e = 0{,}805 \text{ cm.} \\ r = 0{,}075 \text{ cm.} \end{cases}$$

Par suite :

(9) $$A = 0{,}9112,$$

et par conséquent :

(10) $$E = 1{,}1319\ V,$$

où V est exprimé en volts et E en volts/centimètre.

Nous calculerons également la composante du champ parallèlement à l'axe de polarisabilité maximum (OX), et la composante perpendiculaire à cette direction. OX fait un angle de 34°50′ avec l'axe optique, suivant lequel est appliqué le champ. Par suite :

(11) $$\begin{cases} E_{\parallel} = 1{,}1319\,(\cos 34°50')V = 0{,}9291\ V, \\ E_{\perp} = 1{,}1319\,(\sin 34°50')V = 0{,}6465\ V. \end{cases}$$

Pour terminer, nous calculerons *en u. e. s.* les valeurs de $E_{\parallel}$ et $E_{\perp}$ produites par un nombre n (entier ou fractionnaire) de piles de 103,5 volts chacune :

(12) $$\begin{cases} E_{\parallel} = 0{,}3205\ n, \\ E_{\perp} = 0{,}2230\ n. \end{cases}$$

III. — Résultats.

Nous exposerons d'abord les résultats que nous avons obtenus sur la variation de la rotation naturelle et de l'ellipticité en fonction de l'incidence du faisceau (au voisinage immédiat de l'axe optique); puis ceux qui concernent la dépendance du pouvoir rotatoire en fonction de la température, enfin ceux qui se rapportent à l'action du champ électrique extérieur sur la rotation naturelle. Ces deux dernières catégories de résultats sont d'ailleurs intimement liées, car la variation du pouvoir rotatoire avec la température est due à l'existence, entre les deux points de Curie, d'une forte polarisation spontanée.

1. Variation de la rotation naturelle et de l'ellipticité en fonction de l'incidence du faisceau. — On sait que le pouvoir rotatoire d'un cristal

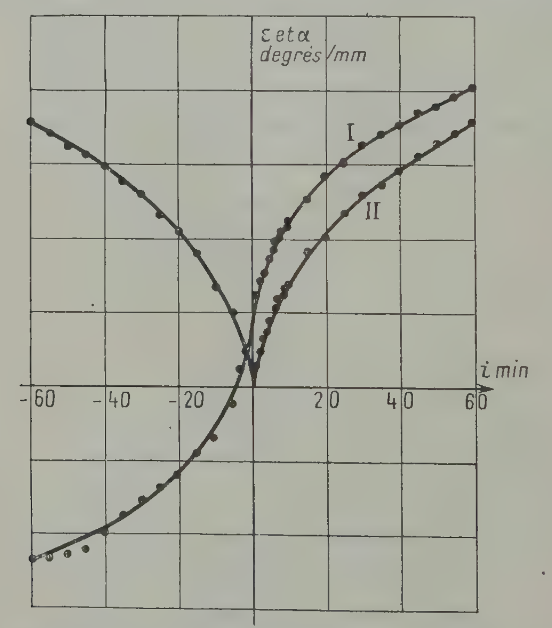


Fig. 37. — Ellipticité et rotation en fonction de l'incidence du faisceau sur le cristal (L'échelle des ordonnées est de 2 degrés par carreau).

biaxe varie très rapidement, dès que l'on incline légèrement le faisceau sur l'axe optique; corrélativement, l'ellipticité augmente dans de fortes proportions. Il nous était assez facile d'étudier cette variation au moyen de notre analyseur elliptique. Nous l'avons d'ailleurs utilisée

systématiquement pour contrôler le réglage du faisceau parallèlement à l'axe optique obtenu par la méthode que nous avons exposée p. 92 ; l'incidence zéro correspond, en effet, à un minimum de l'ellipticité.

La figure 37 représente, à la température ambiante ($\theta = 18°$), et pour la raie verte du mercure, la variation de la rotation du grand axe α (courbe I) et de l'ellipticité ε (courbe II) de la vibration transmise (en d°-mm.), en fonction de l'angle d'incidence i_0. Nous avons fait varier celui-ci de minute en minute, de part et d'autre du zéro. jusqu'à 10 minutes, puis de 5 minutes en 5 minutes jusqu'à 1 degré, L'ellipticité ε, représentée sur la figure 37, est corrigée de l'ellipticité constante ε', due à la trempe des pièces de verre du montage optique. Celle-ci est de l'ordre de 35 minutes (1).

On constate que le point zéro est un point singulier pour l'ellipticité, ce qui est conforme à ce qu'on sait des cristaux biaxes [51]. Les variations de α et ε sont considérables, puisqu'à un degré de l'axe la rotation du grand axe a varié de plus de 6°, tandis que l'ellipticité a cru jusqu'à 7°10'.

Nous avons mesuré les « rotations vraies » en degrés/millimètre pour les raies jaunes et vertes du mercure (2).

Tableau VII

λ mμ	578	546
ρ	1°39 ± 0°02	1°63 ± 0°02

Ces valeurs sont en bon accord avec les mesures de Dufet pour la raie D (cf. p. 242).

2. Variation du pouvoir rotatoire avec la température. — Lorsqu'on abaisse la température, on observe une variation considérable des propriétés rotatoires du cristal.

a) La vibration transmise, pratiquement rectiligne à 18°, devient elliptique dès que l'on abaisse θ. Corrélativement, on observe une forte variation de la rotation du grand axe. Ceci est dû, comme nous

(1) Ceci est la valeur globale de ε' tandis que les valeurs de ε portées sur la figure 37 sont rapportées au millimètre, donc divisées par 8,05.

(2) Nous n'avons pas utilisé la raie indigo, d'abord parce que nous n'aurions pas eu suffisamment de lumière, ensuite parce que la dispersion de l'axe optique est alors trop forte pour que la mesure puisse être faite sans détruire les réglages.

le verrons, à l'existence d'une polarisation spontanée entre les deux points de Curie. Cette polarisation est dirigée suivant OX ; par suite, elle possède à la fois une composante suivant l'axe optique $\left(P^s_{\parallel}\right)$ et une composante perpendiculaire à celui-ci $\left(P^s_{\perp}\right)$. On voit donc que l'ellipticité qui apparaît est due principalement à l'effet Kerr électro-optique produit par la composante perpendiculaire. Il est probable également que la piézoélectricité produite par la polarisation suivant OX contribue à l'ellipticité observée. Mais cette contribution doit être assez faible, comme nous le verrons.

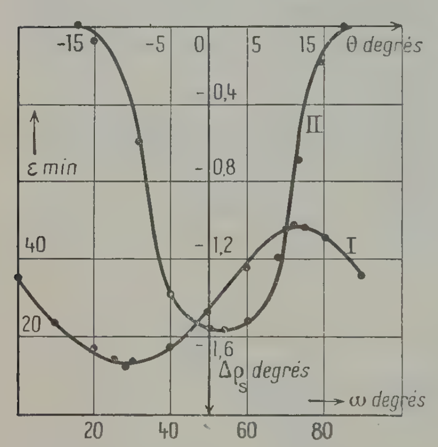


Fig. 38. — Variation de l'ellipticité en fonction de l'azimut de la vibration incidente (courbe I) et variation du pouvoir rotatoire en fonction de la température (courbe II).

Si notre explication est correcte, on peut prévoir que l'ellipticité doit varier (en même temps, d'ailleurs, que la rotation), lorsqu'on modifie l'azimut de la vibration incidente. C'est bien ce que l'expérience vérifie :

Nous avons représenté sur la figure 38 (courbe I) la variation de ε en fonction de l'azimut ω de la vibration incidente ($\omega = 0$ correspond à une vibration verticale). On constate que pour $\omega_0 \approx 28°30'$, l'ellipticité passe par une valeur minimum, tandis qu'elle est maximum pour $\omega_1 \approx 74°$. On a d'ailleurs :

$$(13) \qquad \omega_1 - \omega_0 \approx 45°30',$$

soit, très sensiblement, 45°. ω_0 correspond donc à une annulation de l'effet Kerr ; en ce point, la vibration incidente est parallèle ou perpendiculaire à $P^s_{\perp}$, c'est-à-dire à la trace sur la face d'entrée du cristal du plan des axes optiques. Quand $\omega = \omega_1$, par contre, la vibration incidente est à 45° de $P^s_{\perp}$, et, par suite, l'effet Kerr est maximum. L'ellipticité « rémanente », correspondant à $\omega = \omega_0$, a pour valeur :

$$(14) \qquad \varepsilon_0 \approx 13' \text{ par millimètre.}$$

Cette valeur est assez faible, et due probablement à l'influence de la piézoélectricité. Dans un cristal biaxe, les phénomènes de biréfringence par compression sont des plus compliqués. Nous n'avons pas cherché à les débrouiller, car nous n'avions pas d'indications très précises sur la direction de compression, et l'ordre de grandeur de

celle-ci. Il nous a suffi d'enregistrer la petitesse relative de ε_0, qui ne modifie pas sensiblement la valeur de la rotation naturelle. Si ρ est la « rotation vraie », et α_0 la rotation correspondante du grand axe, observée pour $\omega = \omega_0$, on peut écrire [12] :

$$\cos 2\rho = \cos 2\varepsilon_0 \cos 2\alpha_0, \tag{15}$$

si $\rho > \varepsilon_0$. Posons :

$$\alpha = \rho + x \tag{16}$$

et négligeons les termes en x^2 et ε_0^4. Il vient :

$$x \approx \varepsilon_0^2 \cot g\, 2\rho. \tag{17}$$

On voit donc que l'altération de la rotation vraie, due à l'existence d'une ellipticité « rémanente » ε_0, est de l'ordre de ε_0^2, donc tout à fait négligeable. Dans tout ce qui suit, l'azimut de la vibration incidente a été fixé à :

$$\omega = \omega_0 = 28°30'.$$

b) La variation de la rotation naturelle $\Delta\rho_S$ en fonction de la température θ est représentée sur la figure 38 (courbe II). On voit que dès que θ commence à baisser, on observe une forte diminution de ρ ; celle-ci passe par un minimum pour :

$$\theta = \theta_m \approx 1°5, \tag{18}$$

puis recommence à croître. Pour $\theta = -17°5$, elle atteint une valeur peu différente de celle mesurée à la température ambiante. Il convient de remarquer que les rotations mesurées pour nous étaient 8 fois plus fortes que celles qui sont indiquées sur la figure (lesquelles sont rapportées au millimètre) ; la variation $\rho(\theta)$ est donc particulièrement frappante.

c) Nous avons observé également une dépolarisation de la lumière transmise qui croît à mesure que la température s'abaisse, et qui est surtout sensible quand le faisceau est parallèle à l'axe optique, ou quand son incidence est petite. Elle disparaît lorsque i_0 dépasse quelques degrés ou lorsqu'on applique aux armatures du cristal une différence de potentiel assez forte ; elle réapparaît progressivement quand on diminue celle-ci. Remarquons cependant que cette dépolarisation n'est pas suffisamment forte pour empêcher ou gêner considérablement les mesures : les azimuts d'extinction peuvent être pointés à 10 ou 20′ près, ce qui, étant donnée l'épaisseur du cristal, constitue une erreur relativement petite.

Nous pensons que cette dépolarisation est due aux domaines « ferroélectriques » qui sont à l'origine de la polarisation spontanée. Les axes optiques de ces domaines font entre eux de très petits angles, ce

qui n'altère pas la figure d'interférence en lumière convergente (qui est un moyen de repérage relativement grossier de l'axe optique), mais modifie cette propriété extrêmement sensible qu'est le pouvoir rotatoire. Lorsque i_0 croît, celui-ci varie beaucoup moins vite avec l'incidence (fig. 37), et l'extinction s'améliore beaucoup. On comprend également la disparition de la dépolarisation sous l'action d'un champ électrique capable d'orienter les domaines à saturation.

3. Action du champ électrique sur le pouvoir rotatoire. — Nous ne séparons pas ici l'action d'une tension en « dents carrées » de celle d'une tension continue. Celle-ci n'est, en effet, qu'un cas particulier de la première, pour lequel le temps de charge τ est infini.

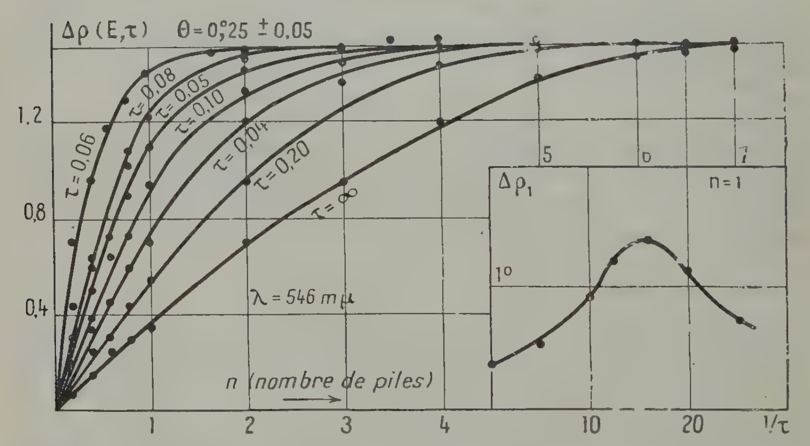


Fig. 39. — Modification de la rotation naturelle par un champ électrique longitudinal, en fonction de l'intensité du champ, pour différentes valeurs du temps de charge.

Etude à la température constante $\theta_0 = 0°25 \pm 0°05$: Nous avons représenté sur la figure 39 la variation $\Delta\rho$ du pouvoir rotatoire en fonction du champ E appliqué au cristal, pour différentes valeurs, exprimées en secondes, du temps de charge, et pour $\lambda = 546$ mμ (ces valeurs sont d'ailleurs déterminées très approximativement, comme il a été dit page 248). Toutes les courbes présentent un palier de saturation $\Delta\rho_0$ pour des valeurs suffisamment grandes du champ, mais cette saturation est atteinte plus ou moins rapidement suivant la grandeur du temps de charge. La courbe située dans le coin droit de la figure 39 représente pour un champ E_1 constant de 117,2 volts/cm.

(correspondant à une pile de notre batterie), la variation $\Delta\rho_1$ observée en fonction de $1/\tau$. $\Delta\rho_1$ est maximum pour :

$$\frac{1}{\tau_m} \approx 16, \qquad (19)$$

soit environ :

$$\tau_m \approx 0,06 \text{ sec.} \qquad (20)$$

$\Delta\rho_1$ décroît à nouveau pour des valeurs de τ inférieures à celle-ci.

Etude en fonction de la température. — Lorsqu'on fait varier la température, on observe, pour E et τ constants une variation de $\Delta\rho$ de forme très analogue à celle de la figure 38 (courbe II). $\Delta\rho$ présente un maximum pour $\theta = 1°5$ et décroît rapidement lorsqu'on s'approche des points de Curie.

Les courbes I, II, III de la figure 40 représentent la variation de $\Delta\rho$ en fonction de θ pour différentes valeurs de E et de τ ($\lambda = 546$ mμ). La courbe I correspond à $E = 937$ volts/cm. et $\tau = \infty$; la courbe II à $E = 937$ volts/cm. et $\tau = 0,06$ sec. ; la courbe III à $E = 234$ volts et $\tau = \infty$. Les courbes I et II coïncident au voisinage du maximum, pour lequel le palier de saturation est atteint, si le champ est élevé, quel que soit le temps de charge. Elles s'écartent à partir du moment où le champ n'est plus suffisant pour produire la saturation.

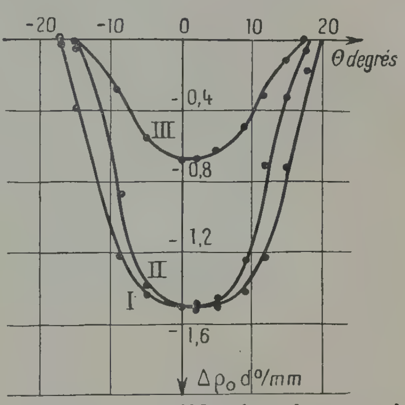


Fig. 40. — Modification du pouvoir rotatoire par le champ électrique, en fonction de la température.

Nous avons enfin représenté sur le tableau VIII, pour $\theta = 0°25 \pm 0,05$, les valeurs du palier de saturation $\Delta\rho_0$ pour les raies jaune et verte du mercure, ainsi que les variations totales du pouvoir rotatoire obtenues en ajoutant à $\Delta\rho_0$ la variation de la rotation due à la polarisation spontanée.

TABLEAU VIII

λ mμ	546	578
$\Delta\rho^0$ d^0/mm.	— 1,48 ± 0,02	— 1,21 ± 0,05
Variation totale	— 3,03 ± 0,04	— 2,65 ± 0,07

On voit que ces variations sont considérables, surtout si on les compare aux valeurs des rotations observées à la température ambiante, que nous avons données p. 251 (Tableau VII).

IV. — Conclusion.

Nous résumerons ici les principaux résultats de cette étude :

1) On observe, en l'absence de champ électrique, une forte interdépendance, entre les deux points de Curie, du pouvoir rotatoire et de la température. Cette variation du pouvoir rotatoire s'accompagne de l'apparition d'une ellipticité dans la lumière transmise, qui s'annule pratiquement pour certains azimuts de la vibration incidente.

2) Un champ électrique statique ou périodiquement interrompu modifie fortement la rotation naturelle. Cette modification dépend de la température et du temps de charge. Pour certaines valeurs convenablement choisies de ces variables et pour un champ électrique suffisamment élevé, elle atteint une saturation complète.

Nous reviendrons dans notre prochain mémoire sur l'interprétation de ces résultats.

(La bibliographie concernant l'ensemble de ce travail sera publiée à la fin du deuxième mémoire à paraître prochainement).

Le Gérant : G. Masson.

Dépôt légal : 1950, 1er trimestre, N° d'ordre 1105, Masson et Cie, éditeurs, Paris.
Barnéoud frères et Cie, imprimeurs (31 0566), Laval, N° 2117. — 3-1950.

ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS SEMI-CONDUCTRICES D'UN CARBONATE DE CALCIUM NATUREL

Par PIERRE VIDAL
Agrégé de l'Université.

SOMMAIRE. — Le mémoire est précédé par une *introduction :* c'est un historique de l'étude des semi-conducteurs qui donne un aperçu des propriétés les caractérisant. Le mémoire lui-même est une étude du carbonate de calcium naturel sous forme de craie. La craie provenant de carrière peu profonde a une conductibilité relativement grande ; elle est souillée d'impuretés qui lui confèrent une polarisation spontanée, mise en évidence. La craie extraite d'une carrière profonde a une grande résistivité, elle est beaucoup plus pure que la précédente, n'a pas de polarisation spontanée ; elle constitue un semi-conducteur normal dont les propriétés sont étudiées dans les chapitres suivants :

I. *Intensité du courant.* — L'intensité du courant sous tension constante décroît avec le temps et tend vers une limite pratiquement constante. La loi d'Ohm ne s'applique pas ; dès que la tension atteint 300 volts, l'intensité croît beaucoup plus vite que la différence de potentiel appliquée.

II. *Répartition des potentiels.* — En régime limite apparaît une importante chute de tension à la cathode, tandis que celle produite à l'anode est négligeable. Le sectionnement de la craie et l'introduction d'électrodes intermédiaires modifient la répartition de la chute de tension cathodique, ce qui conduit à admettre que, des ions propres du carbonate de calcium, seuls sont mobiles les ions CO_3^{--}.

III. *Mobilité des ions.* — Une première méthode utilise la théorie de J. L. Eck (9) puis celle de A. Gemant (15), qui sont sommairement rappelées ; la courbe des conductibilités-temps permet de déterminer la somme des mobilités initiales des ions. Une extension de cette méthode permet de suivre les variations de cette somme au cours d'une expérience, et, en particulier, de mesurer une conductibilité apparente limite que l'on montre devoir être la mobilité apparente des ions propres CO_3^{--} de la craie.

Une seconde méthode, préconisée par J. L. Eck, utilise le temps au bout duquel se produit le maximum d'un courant d'inversion anodique ou cathodique. Les résultats ainsi obtenus dans des mesures successives sont de plus en plus petits et tendent vers une limite du même ordre que celle de la méthode précédente ; cette limite a la même signification phy-

sique que la précédente. Le passage du courant produit une modification structurale et une épuration du semi-conducteur.

IV. Le dernier chapitre traite deux conséquences de la distribution des potentiels : la barrière de tension cathodique fait, d'une part apparaître un pouvoir rectifiant ; d'autre part, une cathode formée par une grille métallique émet un rayonnement complexe de rayons X très mous.

Le pouvoir rectifiant est net entre électrodes symétriques tant que la barrière cathodique de potentiel reste élevée ; il existe aussi entre électrodes dissymétriques plaque-pointe.

Le rayonnement n'apparaît que pour des tensions supérieures à un seuil et croît ensuite rapidement avec la tension ; il varie comme l'intensité du courant qui traverse le semi-conducteur. Il est étudié avec un électromètre associé à une chambre d'ionisation ; sa longueur d'onde moyenne est déterminée grâce à son absorption par des écrans minces de celluloïd et en utilisant la courbe expérimentale de F. Holweck (17).

Il y a production d'effluves lumineuses entre la craie et les mailles de la grille cathode ; une plaque photographique, même enveloppée de papier noir est impressionnée ; ce phénomène est alors attribué aux gaz radioactivés qui prennent naissance au voisinage immédiat de la cathode.

Toutes ces propriétés caractérisent le semi-conducteur normal.

Les résultats établis peuvent être utiles lors de la prospection électrique du sous-sol (terrains calcaires) et servir en géologie à déterminer l'origine ou la pollution d'un échantillon de craie (polarisation spontanée).

INTRODUCTION

Historique

Cas des solides. — Dans l'étude des corps faiblement conducteurs, MM. G. Reboul (1), (2) et Bodin (3) ont caractérisé les propriétés des semi-conducteurs. Les corps tels que : papier, sels ou oxydes métalliques solides, placés entre deux électrodes soumises à une différence de potentiel connue, sont parcourus par un courant électrique dont l'intensité décroît plus ou moins rapidement avec le temps et tend vers une limite qui n'est pas proportionnelle à la tension appliquée.

L'étude de la répartition des potentiels le long du semi-conducteur montre en général des chutes de potentiel aux électrodes pouvant atteindre des milliers de volts pour des tensions appliquées très élevées. Si, dans ces conditions, l'une des électrodes est constituée par une grille métallique, l'air au voisinage de celle-ci est ionisé. Cette ionisation est due à un rayonnement complexe formé de radiations très absorbables par l'air et aussi de rayons cathodiques ou anodiques suivant l'électrode envisagée.

Une étude détaillée des contacts entre semi-conducteur et électrodes a été faite par G. Déchène (4) dans les cas de l'oxyde de mercure,

du chlorure de plomb, etc. ; ces corps étant sous forme de poudre comprimée. Les résistances de contact varient dans le même sens que la résistivité du semi-conducteur ; elles s'établissent aussi en courant alternatif (5) ; les capacités de contact sont d'autant plus faibles que le semi-conducteur est plus résistant. Ainsi apparaît une analogie théorique entre le semi-conducteur muni d'électrodes et un condensateur présentant des fuites.

G. Déchène étudie aussi l'émission du rayonnement électromagnétique lié au phénomène précédent, il montre que cette émission varie avec le temps et la résistance du semi conducteur. Pour cet auteur le rayonnement prend naissance dans la couche d'air située contre le semi-conducteur et sous la grille électrode, dans une effluve (4), (7). Il vérifie aussi la complexité du rayonnement dont les longueurs d'onde seraient comprises entre une dizaine et quelques centaines d'angströms ; résultats conformes à ceux qu'avaient antérieurement trouvés MM. G. Reboul et E. Bodin.

Cas des liquides. — M. Lafond (8) constate bien les mêmes phénomènes caractéristiques que dans les semi-conducteurs solides; il observe une chute de potentiel aux électrodes, mais elle est relativement faible et sans émission corrélative de rayonnement.

J. L. Eck (9) vérifie que pour une concentration ionique uniforme la décroissance du courant avec le temps est représentée par la relation (1), suggérée par M. G. Reboul (1) :

(1) $$i - i_\infty = (i_0 - i_\infty) \cdot e^{-kt}$$

i_0 : intensité initiale ; i_∞ : intensité limite.

J. L. Eck établit cette relation en admettant que le courant est transporté par de gros ions, ce qui donne la signification physique du coefficient k (somme des mobilités des ions à un facteur près). Par des inversions de courant, il montre que les mobilités de l'anion et du cathion sont sensiblement égales (acétone, nitrobenzène) et de l'ordre de quelques microns par seconde par volt/centimètre.

Tandis que les chutes de tension aux électrodes s'établissent rapidement dans le cas des poudres comprimées (4), elles n'apparaissent que progressivement dans le cas des liquides (8), (9), ce que J. L. Eck explique par la création de couches intermédiaires au voisinage des électrodes.

Comme dans le cas des solides, une élévation de température entraîne un accroissement de conductibilité, attribué à la fois à une augmentation de mobilité et à une création d'ions supplémentaires.

Enfin, l'hypothèse d'une purification électrique, émise par A. F. Joffé (10) dans le cas des solides, ne suffit pas pour expliquer les diverses particularités des semi-conducteurs.

Nature de la conductibilité. — Pour quelques solides cristallisés, la conductibilité est de nature électronique comme pour les métaux.

Pour les cristaux à structure ionique (beaucoup de sels) la conductibilité est de nature électrolytique (11). Les deux modes de conduction peuvent aussi coexister (10), (12). Dans les cas où la loi de Faraday se trouve confirmée, on peut conclure à la conductibilité ionique ; si l'effet Hall a une certaine valeur, les électrons transportent du courant (10).

Dans beaucoup de cristaux semi-conducteurs, les ions d'un seul signe transportent seuls le courant; c'est l'ion métal pour AgBr, le chlore pour $PbCl_2$, par exemple (11). On a vérifié (11), (6) que pour des cristaux de calcite, un seul des deux ions se déplace.

Pour les liquides (9), la conductibilité paraît due à un mécanisme intermédiaire entre ceux des électrolytes et des gaz.

But de ce mémoire

Les roches naturelles, composées de sels et d'oxydes métalliques, doivent avoir les propriétés des semi-conducteurs. Après quelques essais préalables, la lave de Volvic, et surtout le carbonate de calcium sous forme de craie, ont révélé des propriétés intéressantes.

Le carbonate de calcium, sous forme de cristaux de calcite, est pratiquement un isolant. Comme tel il a été étudié notamment par A. F. Joffé (10) et ses collaborateurs. Ils se sont surtout intéressés à l'influence de la température sur la conductibilité.

Mes expériences ont été faites à la température ordinaire sur la craie de Champagne. D'après leurs propriétés électriques, les échantillons de craie peuvent être classés en deux catégories :

1° Ceux provenant d'une carrière peu profonde, exploitée pour les matériaux de construction (à Poix, Marne). Ils présentent un grain fin ; légèrement jaunâtres, ils présentent parfois des stries grisâtres d'un grain plus dur. Cette craie est caractérisée par des impuretés qui lui confèrent une conductibilité relativement grande et le phénomène de polarisation spontanée.

2° D'une carrière profonde (à Cheppy, Marne), on extrait une roche recherchée par l'industrie pour sa pureté. Cette craie, bien homogène, est très blanche ; sa résistivité électrique est bien plus grande que celle de la précédente ; elle ne présente plus le phénomène de polarisation spontanée. Le but de ce travail sera de montrer qu'elle jouit des propriétés caractéristiques du semi-conducteur normal.

CHAPITRE PREMIER

Polarisation naturelle et influence de la tension sur l'intensité du courant.

Certains échantillons présentant une polarisation naturelle, nous sommes conduits à étudier ce phénomène que nous pourrons éliminer par la suite.

Phénomène de polarisation spontanée ou permanente. — Il suffit de placer un parallélépipède de craie impure (de Poix), entre deux électrodes identiques, reliées directement à un galvanomètre pour constater l'existence d'un courant spontané. Une presse appuie les électrodes contre la craie pour assurer un bon contact.

Dès qu'on ferme le circuit, un courant passe, il décroît avec le temps. Le phénomène a bien son origine dans la craie, car il se produit avec deux électrodes aussi identiques que possible, découpées dans une même plaque métallique. La nature des électrodes n'intervient pas, le phénomène reste le même que les électrodes soient en laiton, en nickel, en plomb ou en aluminium. Une dissymétrie des contacts électrode-craie ne doit pas non plus être mise en cause ; on le vérifie en collant des feuilles minces d'aluminium sur les faces de la craie au contact des électrodes.

Intensité et évolution du courant de dépolarisation. — Voici quelques résultats obtenus avec trois échantillons de même origine. La densité de courant i est exprimée en millimicroampères par centimètre carré, h est l'épaisseur de craie traversée par le courant :

	Temps :	10 sec	1 mn	2 mn	4 mn	10 mn	1 h	1 h 30
$h=2$ cm.	i .	0,5	0,4	0,4	0,26			
6,2 cm.	i .	22,5	20,5	13				
2,5 cm.	i .	1	1	1	1	1	0,5	0,5

Cette polarisation présente-t-elle la même intensité dans toutes les directions ? Un même bloc parallélépipédique a donné respectivement suivant les trois directions normales aux faces 1, 2 et 3 les résultats suivants :

	Temps :	10 sec	1 mn	2 mn	5 mn	9 mn	15 mn	30 mn	40 mn
1 : $h=2,5$ cm.	i. .	72	72	82	96	96	86	86	76
2 : $h=2,4$ cm.	i. .	1	1	1	»	0			
3 : $h=3,4$ cm.	i. .	4	4	»	0				

Les données des trois lignes successives ne sont pas absolument comparables en raison de la succession des mesures vis-à-vis de l'évo-

lution de l'intensité du courant en fonction du temps Quoi qu'il en soit, la polarisation est nettement plus accusée suivant la direction normale à la première face que suivant les deux autres. Il est donc permis d'en conclure l'anisotropie de la craie au point de vue de sa polarisation permanente.

D'autre part, tandis que le courant de dépolarisation est habituellement décroissant avec le temps, celui enregistré dans la première ligne du tableau précédent passe par un maximum. Celui-ci est peut-être imputable à l'arrivée d'un paquet d'ions sur une électrode. Il n'est pas rare en effet que le spot subisse une déviation brusque, à la suite de laquelle il reprend sa position primitive et continue son évolution régulière.

La lave de Volvic, roche poreuse, présente aussi le phénomène de polarisation spontanée.

Causes de cette polarisation. — Dans le « carottage électrique » employé par les prospecteurs Schlumberger (14), des phénomènes analogues apparaissent et sont dénommés « polarisation spontanée » ou « potentiels spontanés ». Ces prospecteurs attribuent le phénomène à deux causes principales, l'électrofiltration et l'effet de pile de concentration.

a) *Electrofiltration.* — L'expérience suivante met le phénomène en évidence. Le tube T, en matière isolante, rempli de sable humide, est fermé par deux bouchons isolants traversés chacun par un tube permettant d'établir une circulation d'eau. En l'absence de courant d'eau, le

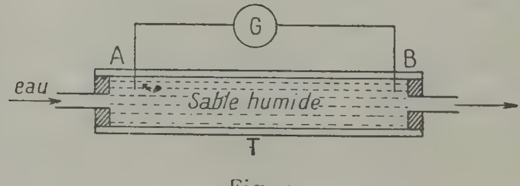


Fig. 1

millivoltmètre indique une tension V entre les sondes A et B. Dès qu'on fait circuler dans le tube de l'eau sous une pression de quelques kilogrammes centimètre carré le voltmètre indique une tension V'. La différence V' — V qui peut atteindre plusieurs dizaines de millivolts caractérise l'effet.

b) *Pile de concentration.* — Une différence de potentiel apparaît à la surface de séparation de deux solutions d'un même électrolyte à des concentrations différentes. Dans les forages, à l'aplomb des roches poreuses, la polarisation spontanée peut naître en raison de l'une ou l'autre de ces deux causes ; le prospecteur en déduit le niveau de ces roches.

Mais la craie que j'ai utilisée est sèche et les deux causes précédentes n'expliquent pas les résultats indiqués plus haut.

c) *Tribopolarisation.* — Les électrodes sont immobiles par rapport à la craie. On peut se demander cependant si le travail de taille et de dressage des faces de la roche ne fait pas apparaître des charges électriques à la surface par fracture de molécules. C'est peu vraisemblable, un courant dû à cette cause serait de très brève durée et pratiquement non décelable avec le dispositif utilisé. De plus, les échantillons de craie « pure », taillés et polis de la même façon, ne présentent pas de polarisation spontanée. J'ai vérifié directement que la tribopolarisation ne peut être mise en cause.

d) *Influence des impuretés.* — La craie présentant le phénomène de polarisation spontanée a une conductibilite supérieure à celle de la même craie préalablement « lavée », cette dernière étant plus conductrice que la craie « pure », comme nous le verrons plus loin. Il est naturel d'attribuer cette plus grande conductibilité a des ions étrangers au calcaire.

En immergeant la craie dans de l'eau distillée pendant 8 jours au cours desquels j'ai renouvelé le bain, j'ai « lavé » la craie. Au début de l'immersion un dégagement de bulles gazeuses prouve la porosité de la craie. Après séchage à l'air puis à l'étuve vers 40° C en présence d'anhydride phosphorique, la craie « lavée » ne présente plus de polarisation spontanée appréciable.

M. le Professeur Reboul m'a suggéré que les impuretés incriminées devaient être des ions NO_3^- ou NO_2^- qui auraient pris naissance dans les décharges électriques atmosphériques ou par nitrification dans la terre arable recouvrant la roche sous-jacente. L'analyse, même sommaire, des eaux de lavage montre en effet une notable proportion d'ions NO_3^-, puisqu'en milieu sulfurique, cette eau produit un dégagement de vapeurs nitreuses sur le cuivre.

Il suffit alors d'admettre une répartition hétérogène de ces ions pour expliquer la polarisation observée. Dans les parties superficielles de la roche une concentration des ions étrangers plus grande que dans les parties profondes paraît normale ; une accumulation de ces ions peut aussi se produire dans les fissures de la craie et dans leur voisinage immédiat.

A l'appui de cette hypothèse, A. F. Joffé (10), (11) a pu faire traverser des cristaux de CO_3Ca par des ions NO_3^- ; une expérience directe la vérifie.

Production artificielle de la polarisation permanente. — Par sa face supérieure, un échantillon de craie « pure » ne présentant pas de polarisation spontanée, est imbibé d'une solution nitrique très étendue au moyen d'un tampon de papier-filtre. La face supérieure est attaquée par l'acide et présente des marbrures ; au cours de l'imbibition le liquide progresse de haut en bas, et sur les faces latérales verticales apparais-

sent deux à trois lignes grisâtres rappelant celles parfois visibles dans la craie impure. Le parallélépipède étant bien séché, sa face supérieure aplanie à nouveau, le phénomène de polarisation spontanée se manifeste entre deux électrodes placées respectivement contre les faces supérieure et inférieure de la craie.

Pour une épaisseur de 3,75 cm., la densité de courant (en mμA/cm²) a pris les valeurs suivantes :

Temps . .	5 secondes	15 secondes	4 minutes	...	36 minutes
i	15	10	6	...	0

Le courant de dépolarisation s'étant annulé, le circuit est laissé ouvert pendant une vingtaine d'heures au bout desquelles le courant de dépolarisation avait repris les valeurs :

Temps . .	5 secondes	1 minute	4 minutes	6 minutes	...
i	10	6	6	5	...

C'est bien le phénomène observé avec la craie impure, ce qui justifie l'hypothèse proposée.

Mécanisme de la dépolarisation. — En circuit fermé, le courant de dépolarisation s'annule au bout d'un temps plus ou moins long. Il se manifeste à nouveau après repos du semi-conducteur, vraisemblablement par suite de la diffusion des ions ; c'est donc que le courant ne fait pas disparaître tous les ions étrangers.

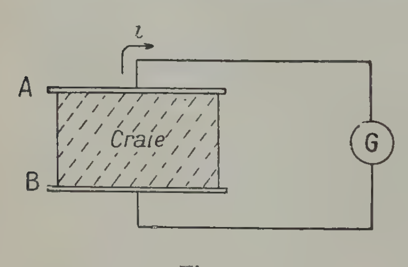


Fig. 2.

Le passage du courant est dû à un déplacement d'ions. Supposons le courant dirigé de B vers A dans le semi-conducteur ; les ions NO_3^- vont vers l'électrode B. Dans CO_3Ca, seul l'ion CO_3^{--} est mobile (11), comme nous le verrons plus loin. Mais au déplacement réel des charges négatives dans un sens correspond un déplacement fictif des charges positives en sens inverse. Au voisinage des électrodes il apparaît des charges spatiales créant un champ de sens opposé à celui qui donnait naissance au courant de dépolarisation ; ce courant s'annule lorsque les champs précédents, opposés, sont égaux. Puis, le semi-conducteur étant laissé en circuit ouvert, la diffusion dans la masse des charges accumulées près des électrodes laisse réapparaître le champ de polarisation spontanée. Le courant de dépolarisation existe à nouveau en circuit fermé, et l'expérience montre que son intensité est plus faible que la première fois. On peut alors admettre qu'une

partie des impuretés a été éliminée par électrolyse, fait signalé par A. F. Joffé (12), sous le nom d'épuration électrique.

La craie est un semi-conducteur. — On peut caractériser un semi-conducteur par le fait que l'intensité du courant qui le traverse, quand il est soumis à une tension fixe, décroît avec le temps et atteint une limite.

Le volume de craie soumis au passage du courant est bien défini si on lui donne une forme de parallélépipède rectangle. Cependant

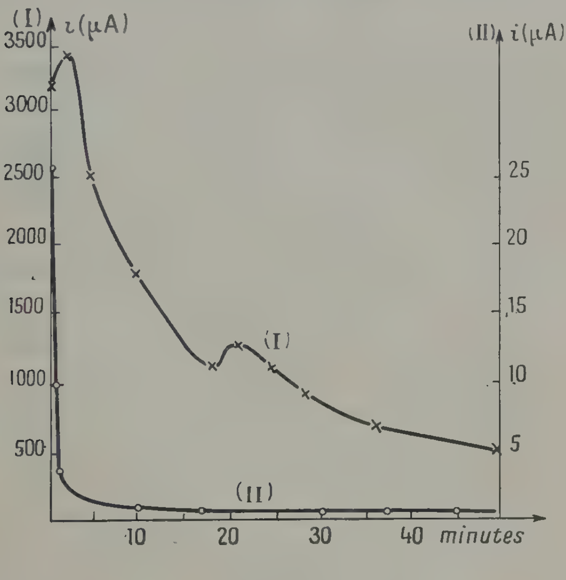


Fig. 3.

subsiste la difficulté relative au bon contact entre le solide et ses électrodes. Ces dernières sont appuyées sur la craie à l'aide d'une presse à vis dont le serrage n'est limité que par la résistance mécanique de la roche. L'expérience montre que pour des serrages faibles, l'intensité du courant est fonction croissante de la compression. Pour des serrages voisins de la limite permise, cette cause d'erreur diminue beaucoup. J'ai toujours utilisé la pression maxima en m'interdisant de la modifier en cours d'expérience. J'ai aussi employé des feuilles minces d'aluminium plaquées sur les faces intéressées de la roche et qui assurent un bon contact. Mais dans le cas de craie impure, ces feuilles sont altérées et font adhérer la roche à ses électrodes ; les électrodes nues, en plomb, sont alors préférables.

Le contact avec les électrodes est une des difficultés de l'étude des semi-conducteurs.

La craie impure donne des phénomènes complexes. — Dès le début, celle-ci se laisse traverser par des courants beaucoup plus intenses qu'un échantillon de craie lavée, provenant du même bloc et placé dans les mêmes conditions. La courbe représentant la décroissance de l'intensité du courant en fonction du temps est régulière dans le second cas, tandis que dans le premier elle présente des fluctuations imputables à l'arrivée de « paquets » d'ions aux électrodes.

La figure 3 permet la comparaison :

L'échantillon naturel impur (courbe I) ($S = 7$ cm²; $h = 4{,}9$ cm) est parcouru par un courant d'intensité initiale 3 200 µA qui décroît à près de 500 µA en 50 minutes, en présentant un premier maximum après 3 minutes et un maximum secondaire après 20 minutes.

L'échantillon lavé (courbe II) $S = 7{,}8$ cm²; $h = 7{,}7$ cm.) est parcouru par un courant 100 fois plus faible environ ; il décroît de 25 µA à 1 µA en une dizaine de minutes, puis à partir de la quinzième minute, conserve une valeur sensiblement constante de 0,8 µA.

La craie lavée apparaît ainsi comme un semi-conducteur plus normal et de plus grande résistivité électrique que la craie naturelle impure.

Comparaison des trois types de craie : impure, lavée, pure.

Conductibilité électrique. — En supposant que l'on puisse appliquer la loi d'Ohm aux semi-conducteurs, on peut calculer des conductibilités apparentes qui permettent la comparaison.

$$\rho = \frac{V}{I} \cdot \frac{S}{l}.$$

V est la tension appliquée aux électrodes, I l'intensité du courant, S la surface de contact d'une électrode, l l'épaisseur de la craie.

La nature des électrodes est sans influence sur cette résistivité. L'état hygrométrique de la craie (et de l'air), ainsi que la température ambiante, apportent des perturbations qui pratiquement restent faibles devant les écarts qui séparent chaque type de craie. Plus gênante est la variation de cette résistivité avec la durée de passage du courant, notamment au premier essai d'une craie nouvelle où le semi-conducteur semble se former à sa fonction et présente parfois des anomalies qui disparaissent par la suite ; c'est ainsi que la résistivité présente parfois un maximum ou minimum relatifs. Lorsque le fait se présente la valeur correspondante est représentée par ρ_m tandis que ρ_0 et ρ_∞ sont les résistivités initiale et limite.

Dans la première colonne du tableau suivant, les valeurs de la résistivité en mégohms-centimètre, correspondent a un certain sens du cou-

rant, tandis que celles de la seconde sont relatives au sens inverse, mesurée après repos du semi conducteur. Ce sont les résultats des deux premières mesures faites sur chaque échantillon ; nous verrons en effet que la résistivité limite croît au cours des essais successifs.

	En mégohm-cm. Sens : ⟶			En mégohm-cm. Sens : ⟵		
	ρ_0	ρ_m	ρ_∞	ρ_0	ρ_m	ρ_∞
Craie impure. .	0,37	0,38	1,17	0.3	»	7
Craie « lavée » .	3,2	»	30	0,8	»	31,3
Craie « pure » .	26,3	»	1 190	218	»	2 950
Craie « pure » .	110	105	2 330	(inversion non faite)		

La résistivité limite de la craie pure atteint plusieurs milliers de mégohms-centimètre ; elle n'est que de quelques dizaines de cette unité pour la craie « lavée », et enfin reste inférieure à 10 MΩ-cm. pour la craie impure possédant la polarisation spontanée.

Un point commun à tous ces échantillons est l'anisotropie électrique : la résistivité dépend du sens du courant dans la roche. Avec des échantillons cubiques, j'ai cherché à déterminer les directions respectives des maxima et des minima de la résistivité : les vecteurs représentatifs ne sont pas portés exactement par la même droite, leur angle est cependant voisin de 180°.

La lave de Volvic donne des perturbations analogues à celles de la craie impure et possède une conductibilité du même ordre de grandeur ; elle est aussi anisotrope au point de vue électrique.

Variation lente de la résistivité limite. Altération des électrodes. — a) *Craie impure.* — Au cours des expériences successives on constate une augmentation de la résistivité limite. En exprimant ces résistivités en mégohms-centimètre, un échantillon après 5 jours de passage du courant a donné la valeur 1,17 ; après diverses expériences, au bout d'un mois, la valeur atteignait 5. L'épuration électrique peut être invoquée ; elle est encore mise en évidence par la forte adhérence des électrodes de plomb au morceau de craie. Ces électrodes portaient des taches brunes (PbO_2) et leur séparation de la craie entraîne la rupture de celle-ci suivant des surfaces à peu près réglées, normales aux électrodes.

b) *Craie « lavée ».* — Elle provient de la même roche que l'échantillon précédent. La résistivité limite passe de 31,3 MΩ-cm. (courant pendant 4 jours) à 67,5 MΩ-cm. (même durée de passage) après 17 jours d'expérimentations diverses.

Les électrodes de plomb font corps avec le semi-conducteur malgré l'interposition de feuilles minces d'aluminium. Ces dernières sont fortement altérées, des parcelles restent adhérentes au plomb, d'autres à la craie dont les surfaces de contact sont devenues brillantes. L'échantillon se brise dans le même sens que dans le cas précédent.

c) *Craie « pure ».* — Il y a encore augmentation de la résistivité limite; deux mesures à 12 jours d'intervalle ont donné successivement 2 330, puis 3 780 MΩ-cm.

Mais cette fois, les électrodes n'adhèrent plus à la craie ; il n'y a pas d'altération visible, ni sur les électrodes, ni sur le semi-conducteur. Cependant, après plusieurs mois d'expériences sur ce type de craie, les électrodes de nickel poli utilisé avaient leur éclat légèrement atténué par quelques « piqûres » comme en auraient fait des coups d'épingle. Je n'ai rien observé sur le plomb, plus terne.

Nous sommes en présence du semi-conducteur normal qui, seul, sera étudié dans ce qui suit.

Le semi-conducteur normal. — *Variation de l'intensité du courant avec le temps sous tension fixe.* — Pour rendre comparables les mesures faites avec divers échantillons, il est commode de considérer le quotient E de la tension appliquée par l'épaisseur du semi-conducteur ; on peut appeler aussi ce quotient champ directeur et on l'exprime en volts par centimètre.

Dans le cas habituel de mes expériences, une tension de 80 volts crée un champ directeur de 13 à 16 V/cm. et les variations de l'intensité du courant en fonction du temps sont représentées par la figure 4*a*, qui se rapporte à un échantillon de craie pure pour $E = 16$ V/cm.

La courbe (i) montre que le courant de valeur initiale $i_0 = 4{,}07$ μA décroît de moins en moins vite avec le temps, atteignant 1,95 μA en 10 minutes, puis, en 5 jours, la valeur limite pratiquement constante $i_\infty = 0{,}16$ μA qui n'est que 1/25 du courant initial. Pour pouvoir représenter le phénomène dans son ensemble, il faudrait utiliser des coordonnées logarithmiques pour le temps ; en général, ce sont les variations pendant les premières heures qui nous intéressent, nous utilisons alors la courbe (log i, fig. 4*a*), représentant : $\log i = f(t)$.

L'intensité limite, de valeur pratiquement constante, n'est atteinte, en général, qu'après plusieurs jours de passage du courant.

Avec des champs directeurs moins grands, le phénomène conserve son allure ; la décroissance de l'intensité du courant est moins rapide.

Dans le cas de champs très faibles, le phénomène peut être différent ; ainsi, avec un champ de 0,75 V/cm. (électrodes d'aluminium), lors du premier passage du courant dans un échantillon de craie lavée, la valeur initiale $i_0 = 4{,}4$ μA a augmenté jusqu'à 33 μA en 4 heures, diminuant ensuite jusqu'à 18,9 μA après 19 heures. J'ai toujours appliqué une tension suffisante pour obtenir la décroissance caractéristique du courant représentée par la figure 4*a*.

Influence d'une interruption de courant. — a) *Cas d'une courte interruption.* — Si on interrompt le passage du courant pendant une dizaine de minutes, lorsqu'on le rétablit son intensité est supérieure à celle qu'il avait auparavant. Cette intensité décroît plus rapidement que

dans l'expérience interrompue, pour revenir en 2 ou 3 minutes à la valeur qu'elle aurait atteinte si l'interruption n'avait pas eu lieu ; la décroissance se poursuit ensuite suivant le schéma (fig. 4*a*).

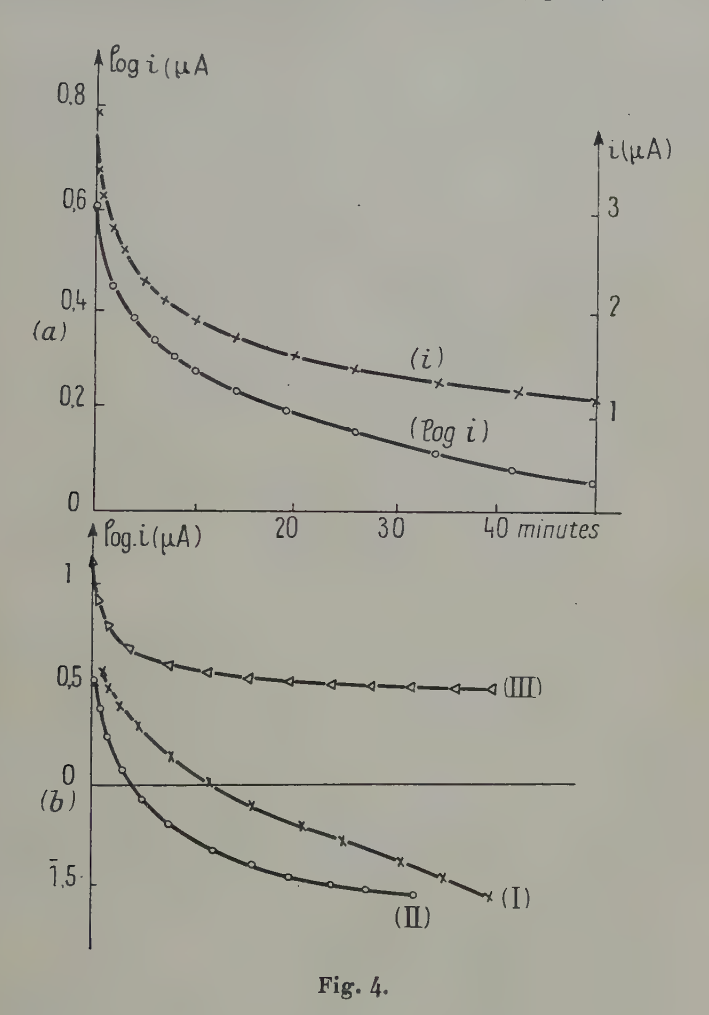


Fig. 4.

b) *Cas d'une longue interruption.* — Après avoir laissé le semi-conducteur longtemps au repos, on construit une nouvelle courbe des variations de l'intensité en fonction du temps. La figure 4*b* indique les résultats obtenus avec de la craie pure pour un champ de 15 V/cm., entre électrodes de nickel.

La courbe I correspond au premier passage du courant : $i_0 = 4{,}1$ µA et $i_\infty = 0{,}43$ µA au bout de 6 jours.

Après diverses expériences, la courbe II représente la nouvelle variation : $i_0 = 3{,}55$ µA ; $i_\infty = 0{,}09$ µA (6 jours). On voit que la concavité de la courbe s'est accrue.

L'échantillon étant alors laissé au repos pendant 8 semaines, une nouvelle mesure a donné la courbe III : $i_0 = 14{,}7$ µA ; $i_\infty = 0{,}3$ µA (28 heures). La concavité de cette dernière courbe est bien plus accusée que celle des précédentes ; l'intensité initiale du courant est plus importante qu'avant l'interruption et décroît aussi plus rapidement pendant les premières minutes. Il semble donc qu'à la suite de la mise en service du semi-conducteur, le repos permette la naissance d'ions nouveaux, nombreux et particulièrement mobiles. Cette mobilité accrue des ions est probablement due à une modification interne du semi conducteur, conséquence du passage antérieur du courant, ou bien à une variation de l'état hygroscopique de la craie.

Cette évolution du semi-conducteur rend impossible la reproduction exacte d'une expérience antérieure ; c'est encore une difficulté de l'étude des semi-conducteurs.

Inversion. — a) *Inversion globale.* — L'intensité limite étant atteinte pour un certain sens du courant, on inverse les polarités des électrodes. Dans ces expériences, au phénomène proprement dit de l'inversion, viennent se superposer les effets dus à l'anisotropie électrique de la craie.

Comme dans les liquides (9), le courant d'inversion présente en général un maximum. Dans la craie, il se produit au bout d'un temps très court ; il n'est plus décelable au galvanomètre si ce temps est inférieur à 2 ou 3 secondes après la fermeture du circuit. C'est pourquoi certaines de mes courbes n'indiquent pas ce maximum.

Non seulement les courants initiaux directs et d'inversion ont des valeurs différentes, mais il en est aussi de même des courants limites, ces derniers étant régis par l'anisotropie du semi-conducteur.

Il est instructif de sectionner le semi-conducteur en trois parties (fig. 8) et d'introduire deux électrodes intermédiaires, créant ainsi trois compartiments, anodique, médian ou intermédiaire, et cathodique. Le courant limite étant atteint pour l'ensemble, quels seront les caractères des courants d'inversion dans chaque compartiment ?

b) *Inversion médiane.* — Ce courant d'inversion ne présente pas en général de maximum décelable au galvanomètre. Le plus souvent (fig. 5, courbe I) la courbe $\log i = f(t)$ ressemble à celle du courant direct.

c) *Inversions anodique et cathodique.* — Dans ces deux cas les maximums sont le plus souvent observables au galvanomètre. Sur la figure 5, les courbes II et III représentent respectivement les variations des courants d'inversion anodique et cathodique. Le maximum est net pour l'inversion anodique, il est plus aplati dans l'autre cas, il en résulte que

le temps au bout duquel se produit le maximum cathodique est assez mal défini.

Les courants initiaux d'inversion sont plus importants dans le compartiment anodique que dans le cathodique ; il en est souvent de même pour les courants limites. Cependant pour ces derniers, l'ordre de grandeur peut être renversé, c'est le cas de la figure 5. L'anisotropie électrique du semi-conducteur intervient probablement pour modifier la valeur du courant limite ; son effet peut être additif ou soustractif suivant le sens du courant direct dans l'échantillon. On verra plus loin,

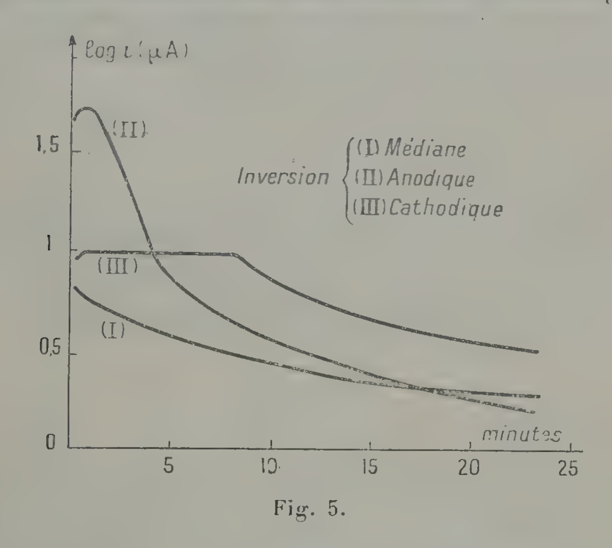


Fig. 5.

à propos de la détermination des mobilités, l'interprétation de ces phénomènes.

Voici pour un autre échantillon les valeurs des courants d'inversion, mesurées après 50 minutes, dans des expériences successives, faites à une semaine d'intervalle pendant laquelle circulait le courant direct entre les électrodes extrêmes 1 et 4 :

Sens du courant direct entre 1 et 4	Courants d'inversion, après 50 minutes, exprimés en micro-ampères — Anodique i_a	Cathodique i_c	Différence $i_a - i_c$
1 (+) → 4 (—) . . .	1,3	0,45	0,85
1 (+) → 4 (—) . . .	1,23	0,8	0,43
4 (+) → 1 (—) . . .	1,88	1,16	0,72
4 (+) → 1 (—) . . .	1,08	0,7	0,32
Courant limite pour un autre échantillon .	0,5	0,04	0.46

On voit que le courant anodique reste supérieur au courant cathodique malgré l'anisotropie de la craie dont l'effet paraît renversé entre les deux premières et les deux secondes lignes du tableau. Mêmes résultats pour le dernier échantillon. Les valeurs numériques obtenues dans les expériences successives montrent une évolution du semi-conducteur dans le sens d'une augmentation de sa résistivité, tandis que l'anisotropie électrique s'atténue.

Influence d'un courant antérieur sur le courant limite. — L'intensité du courant limite décroît lentement lorsque le semi-conducteur est laissé continuellement sous tension constante. Voici les valeurs fournies par un échantillon à des intervalles d'une semaine alors qu'il restait soumis à un champ continuel de 14 V/cm.

Temps	7 jours	14 jours	21 jours	28 jours
i_∞ en microampères .	0,43	0,17	0,11	0,09

Il y a augmentation progressive de la résistivité qui semble pouvoir influencer le sens de l'anisotropie primitive du semi-conducteur. C'est ce qui pourrait expliquer les valeurs des courants limites d'un autre échantillon, mesurées encore à une semaine d'intervalle, sous un champ de 13 V/cm. appliqué tantôt dans un sens, tantôt en sens inverse :

Sens du courant. . . .	$\longrightarrow$	$\longrightarrow$	$\longleftarrow$	$\longleftarrow$	$\longrightarrow$
i_∞ en microampères. . .	0,24	0,034	0,124	0,045	0,092

On voit dans les quatre premières mesures se superposer à l'effet d'anisotropie une diminution progressive du courant limite. Mais la dernière valeur correspond à une résistivité plus faible que la mesure 2, antérieure et correspondant au même sens du courant ; l'effet d'anisotropie de la craie semble s'être renversé.

Il se produit aussi un phénomène analogue à celui observé après une interruption prolongée du courant, à savoir une augmentation de la concavité de la courbe $\log i = f(t)$.

Influence du champ sur l'intensité du courant. — Lorsqu'on applique à un échantillon de craie des tensions de plus en plus grandes, le courant qui le parcourt devient de plus en plus intense. En raison de la variation de l'intensité avec le temps il faut attendre à chaque mesure que le courant soit devenu à peu près constant pour que les expériences soient sensiblement reproductibles dans des conditions hygroscopiques analogues. Ayant atteint la tension de 900 volts par paliers croissants successifs de 75 volts, j'ai répété les mesures par paliers identiques décroissants ; les valeurs obtenues sont pratiquement les mêmes dans les deux cas. Les résultats sont indiqués par la figure 6.

Au début, l'intensité est sensiblement proportionnelle à la tension

jusqu'à 300 volts, puis la courbe s'incurve et, dès 600 volts, l'intensité croît très rapidement avec la tension. Résultats conformes à ceux observés pour d'autres semi-conducteurs (1), (4).

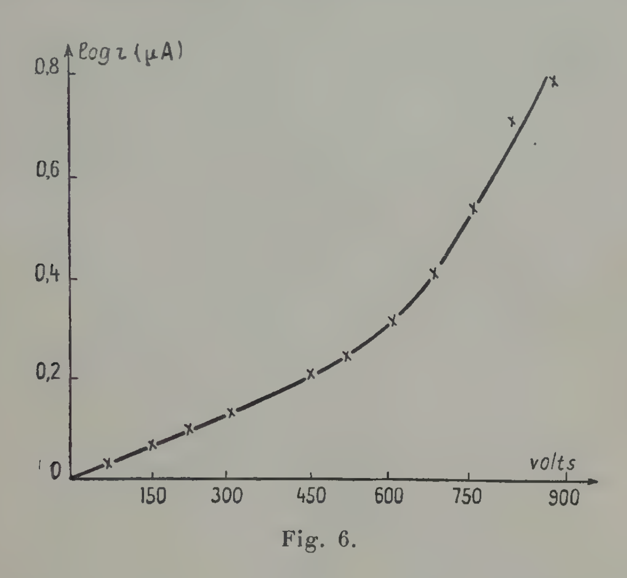


Fig. 6.

Remarque. — Lorsque l'air est humide, la craie devient plus hygroscopique et par suite plus conductrice ; il est difficile d'établir une relation nette entre les deux phénomènes car les variations de l'état hygroscopique de la craie doivent présenter un certain retard sur les variations de l'humidité atmosphérique.

CHAPITRE II

Répartition des potentiels dans le semi-conducteur.

Cas général. — La répartition des potentiels dans un semi-conducteur est caractérisée par les discontinuités qui apparaissent au voisinage de chaque électrode (1), (4), (7) et qui sont plus ou moins importantes. Le schéma général est représenté par la ligne en pointillé ABCD de la figure 7. Dans le cas de la craie, lorsque le courant limite est atteint, la chute de tension DK dans le semi-conducteur est relativement faible, la majeure partie de la différence de potentiel appliquée étant absorbée par la discontinuité cathodique KA, tandis qu'à l'anode la chute de tension est insignifiante. Par exemple, pour une différence

de potentiel de 72 volts appliquée aux électrodes, la chute cathodique atteint 70 volts. La discontinuité cathodique a donc une importance particulièrement grande dans le cas de la craie (courbe en traits enlevés, fig. 7).

Cas du semi-conducteur sectionné ; électrodes intermédiaires. — Un parallélépipède est sectionné en trois pour avoir, de part et d'autre du compartiment médian, des tranches anodique et cathodique. Outre les électrodes extrêmes E_1 et E_4, les deux autres électrodes libres E_3 et E_2 séparent les tranches ; des sondes S_1, S_2, etc., permettent de mesurer les potentiels le long d'une face normale aux électrodes (fig. 8). Les sondes les plus voisines des électrodes n'en sont distantes que d'un millimètre.

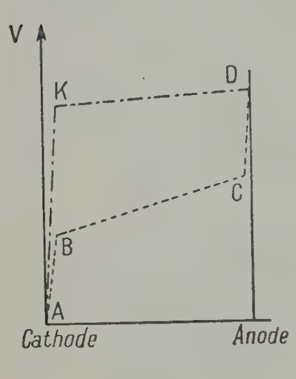


Fig. 7.

Une expérience, en prenant E_1 anode et E_4 cathode, permet de rechercher les perturbations introduites dans la répartition habituelle par les électrodes « en l'air » E_2 et E_3. La figure 9*a* représente la répartition observée en courant limite.

Pratiquement, pas de chute anodique ; le potentiel décroît régulièrement de E_1 (64 V) à la sonde S'_3 (62 V). La chute cathodique se trouve presque également répartie au voisinage des électrodes E_3 (isolée) et E_4 (cathode).

Dans les tranches anodique et médiane, la différence de potentiel de E_1 à S'_3 étant 2 volts, le champ moyen est 2 : 4,52 = 0,44 V/cm. Dans le compartiment cathodique, la différence de potentiel de E_3 à S_4 est 5 volts, et le champ 5 : 1,1 = 4,5 V/cm., soit dix fois plus grand que dans le reste du semi-conducteur.

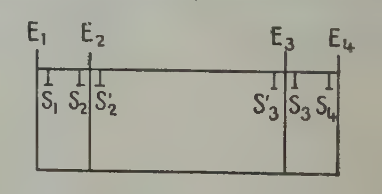


Fig. 8.

On peut expliquer cette répartition si les ions CO_3^{--} transportent seuls le courant. Ces ions viennent se décharger sur l'anode qui, par suite, ne présente pas de polarisation. De proche en proche, ces ions ont été finalement prélevés dans le compartiment cathodique où ils deviennent moins nombreux que dans le reste du semi-conducteur, d'où un champ électrique beaucoup plus élevé (dix fois) dans cette région. Les chutes de tension élevées, 26 volts à gauche de E_3, 31 volts à gauche de E_4, peuvent s'expliquer par la présence de charges positives fixes, libérées par le départ des anions. L'électrode intermédiaire E_3 doit être perméable aux charges, mais non aux particules

matérielles CO_3, par suite, ces dernières doivent s'accumuler sur la face droite de cette électrode, tandis qu'au voisinage de la face gauche de cette même électrode de nouveaux ions CO_3^{--} doivent être prélevés. Ainsi s'explique simplement la répartition signalée.

Inversion cathodique. — La répartition précédente étant obtenue, que va-t-il se passer si l'on inverse le champ directeur entre E_3 et E_4 dans la tranche cathodique?

L'électrode E_3 étant mise au sol, des charges négatives viennent rapidement neutraliser les charges positives fixes à son contact, et la chute de potentiel entre les électrodes E_1 et E_3 qui était de

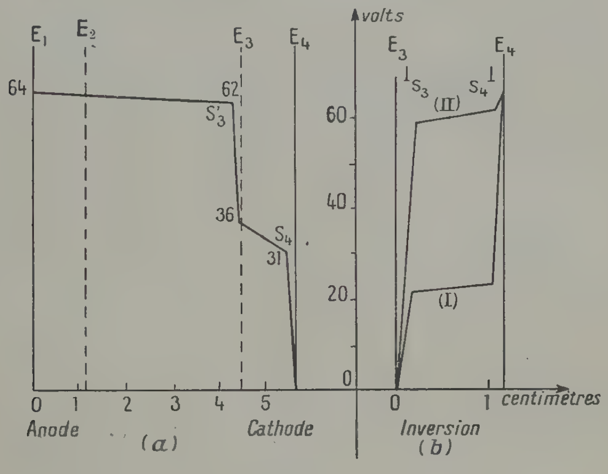


Fig. 9.

(64 — 36) = 28 volts tombe à 1,5 volt. Portons maintenant l'électrode E_4 (ancienne cathode) au potentiel + 64 volts ; les anions se déplacent de E_3 vers E_4. Le courant d'inversion présente un maximum presque instantané, et après 10 minutes la nouvelle répartition des potentiels est représentée par la courbe I de la figure 9*b* : la discontinuité cathodique de tension s'accroît sur E_3, tandis que la discontinuité antérieure sur E_4 va en diminuant et tend vers zéro avec le temps. En effet, après 100 minutes la répartition est représentée par la courbe II (fig. 9*b*). Voici les valeurs numériques correspondantes :

	E_3	S_3	S_4	E_4
	—	—	—	—
(I) 10 minutes. . . .	0 volt	22 volts	23 volts	64 volts
(II) 100 minutes	0 »	59 »	61 »	64 »

Après ces 100 minutes, les électrodes E_1 et E_2, qui étaient restées isolées, sont au même potentiel (zéro) que E_3. L'échantillon est ensuite

laissé en circuit ouvert pendant une dizaine de jours pour permettre la diffusion des ions ; on vérifie alors que les quatre électrodes et les sondes sont toutes à un même potentiel à moins d'un demi-volt près.

Corrélation entre l'accroissement de la discontinuité cathodique et la diminution de l'intensité du courant avec le temps. — Après la diffusion précédente, j'ai appliqué une différence de potentiel de 82 volts entre l'anode E_1 et la cathode E_4 et mesuré simultanément l'intensité du courant et la chute de tension entre la sonde S_4 et la cathode E_4. La courbe I de la figure 10 représente la décroissance du courant : $\log i = f(t)$. Les accroissements simultanés de la disconti-

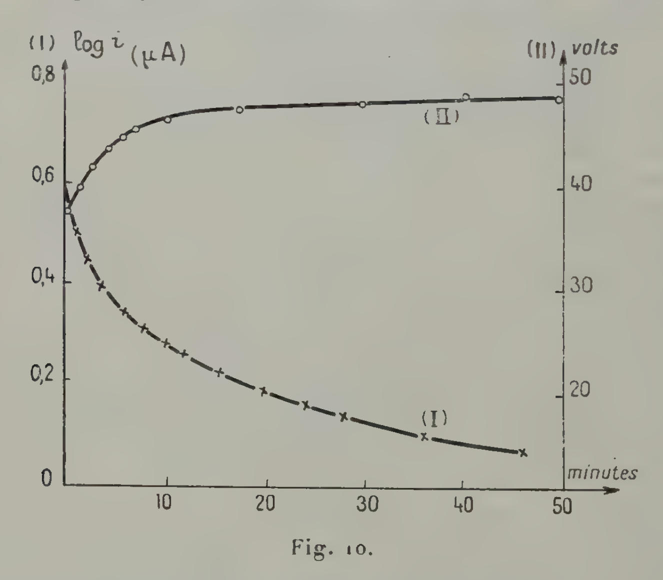


Fig. 10.

nuité cathodique en fonction du temps sont représentés par la courbe II, mais il s'agit de la chute de tension à la cathode E_4 uniquement, or nous avons vu (fig. 9*a*) qu'une chute presque égale se produit à l'électrode isolée voisine E_3, la courbe II ne représente donc qu'un peu plus de la moitié de la discontinuité de potentiel aux électrodes.

La figure 10 n'en montre pas moins la corrélation entre l'accroissement de tension cathodique et la décroissance du courant. On peut dire que la diminution de l'intensité est due à un accroissement de la résistivité du semi-conducteur qui dépend à la fois (4) de la diminution de la concentration des charges, par suite de la formation de couche double à la cathode, et de la diminution de la mobilité des charges résiduelles comme nous le verrons plus loin.

Influence du sectionnement sur la répartition des potentiels. — On peut se demander si, indépendamment de l'action des électrodes

intercalaires, le sectionnement du semi-conducteur modifie la répartition des potentiels.

Sur un nouvel échantillon sectionné comme le précédent (fig. 8) mais dépourvu des électrodes intercalaires E_2 et E_3, le courant limite étant atteint après 30 heures, la cathode étant au sol et l'anode à + 72 volts, la répartition en volts était la suivante :

Sondes. . .	E_1	S_1	S_2	S'_2	S'_3	S_3	S_4	E_4
Volts . . .	72	71,7	71,5	71,5	71	70,2	70,2	0

On voit que la simple coupure entre S'_3 et S_3 ne provoque qu'une chute de tension négligeable (0,8 volt) devant la chute cathodique (70 volts). Comme on pouvait le prévoir, la perturbation enregistrée sur la figure 9*a* doit être attribuée à la présence de l'électrode E_3 qui arrêtait les particules matérielles, puisqu'en son absence nous retrouvons pratiquement le cas du semi-conducteur d'une seule pièce.

Hypothèse sur la conductibilité de la craie. — La craie, conglomérat de micro cristaux, peut se ranger dans la classification de A. F. Joffé (12) parmi les semi-conducteurs à réseaux ioniques qu'il caractérise par les propriétés suivantes : conductibilité électrolytique de l'ordre de 10^{-15} mho ; formation sous l'action des rayons X ou de la lumière ultra-violette d'atomes neutres ou d'insertions colloïdales qui produiraient l'effet photoélectrique.

Dans la craie le courant est transporté par des ions tous de même signe, les ions CO_3^{--} d'après ce que nous avons vu précédemment. La conductibilité que j'ai mesurée, de l'ordre de 10^{-10} mho, est supérieure à celle qu'indique A. F. Joffé. C'est probablement en raison de traces d'humidité et surtout à cause de sa porosité que la craie a une conductibilité accrue par la présence d'air inclus, en accord avec les observations de Déchène (4) sur les poudres plus ou moins comprimées.

Le transport du courant par les ions négatifs CO_3^{--} explique bien les phénomènes observés et ne paraît pas incompatible avec la stabilité de l'édifice cristallin. Considérons un parallélépipède de craie placé entre une anode A et une cathode C, entre lesquelles existe une tension V. Les ions CO_3^{--} mobiles, qui sont au voisinage de l'anode, viennent se décharger sur A ; les anions quittent ainsi l'édifice cristallin dans une couche très mince, qui peut avoir une épaisseur d'ordre monomoléculaire. Dans cette couche, les charges positives fixes libérées vont être neutralisées par de nouveaux ions CO_3^{--} (et éventuellement par des électrons et des ions OH^-) provenant de la couche adjacente plus profonde. Ainsi, les charges positives sont libérées de plus en plus loin de l'anode et finalement s'accumulent près de la cathode en charges spatiales qui produisent la chute de potentiel cathodique observée. Ces charges positives immobiles ne peuvent se décharger sur la cathode, elles conservent les places fixes qu'elles occupaient dans

l'édifice cristallin, aux déformations locales près. Dans tout le reste du semi-conducteur, le réseau ionique CO_3Ca se reconstitue à mesure que passe le courant par substitution d'ions CO_3^{--} provenant du voisinage de la cachode à ceux qui sont allés progressivement se décharger sur l'anode.

Les ions disponibles au voisinage de la cathode deviennent de moins en moins nombreux, et ainsi diminue l'intensité du courant tandis que s'accroît la discontinuité de tension cathodique. Cependant le courant limite n'est pas nul, on peut alors invoquer une ionisation dans la masse du semi-conducteur (sous l'action des rayons cosmiques par exemple). Il est possible aussi que l'humidité intervienne, comme l'a signalé J. L. Eck (9), par les ions H^+ et OH^-, qui ne laisseraient pas de traces sur les électrodes.

L'épaisseur de la couche où se produit la chute de tension cathodique dans le carbonate de calcium est évaluée à 1.5 micron d'après plusieurs auteurs (6), (11), (12). Sauf donc dans cette couche très mince, soumise à un champ très élevé et où s'accumulent les charges positives, tout le reste du semi-conducteur, soumis à un champ faible a ses molécules complètes et l'édifice cristallin est stable. Le même processus permet aussi d'expliquer le passage des ions NO_3^- à travers CO_3Ca si les ions NO_3^- peuvent se substituer partiellement et temporairement à des ions CO_3^{--} lors de leur cheminement à travers le semi-conducteur (cas de l'expérience sur la calcite, signalée par E. Darmois (11)).

CHAPITRE III

Mobilité des ions.

Première méthode. Variation de l'intensité avec le temps. — Les courbes obtenues en portant le temps en abscisses et en ordonnées $\log(i - i_\infty)$, i étant l'intensité instantanée, i_∞ l'intensité limite, ont toujours la même forme ; l'une d'elles est reproduite sur la figure 11. Pour celle-ci, le courant décroît de 5,9 μA à 0,8 μA en 80 minutes et atteint après 6 jours la valeur limite 0,07 μA. On observe une décroissance rapide et rectiligne pendant les premiers instants, puis, après une concavité marquée, la courbe devient presque rectiligne, la pente faible. On sait que M. G. Reboul a proposé de représenter la décroissance du courant par la relation (I) :

$$i - i_\infty = (i_0 - i_\infty) \cdot e^{-kt} \qquad \text{(I)}$$

où i_0 est l'intensité initiale. D'après cette relation, fondamentale pour l'étude des semi-conducteurs, la courbe précédente serait une droite

pour une valeur constante de k. Comme l'ont remarqué Lafond (8) puis J. L. Eck (9) dans le cas des liquides, la courbe s'écarte de sa forme rectiligne primitive d'autant plus vite que le champ est plus élevé.

La relation (I) permet de comparer les divers résultats expérimentaux. Nous allons voir comment, de la courbe précédente (fig. 11) ou d'autres qui en dérivent, on parvient à déterminer les valeurs des mobilités des ions dans un semi-conducteur ionique.

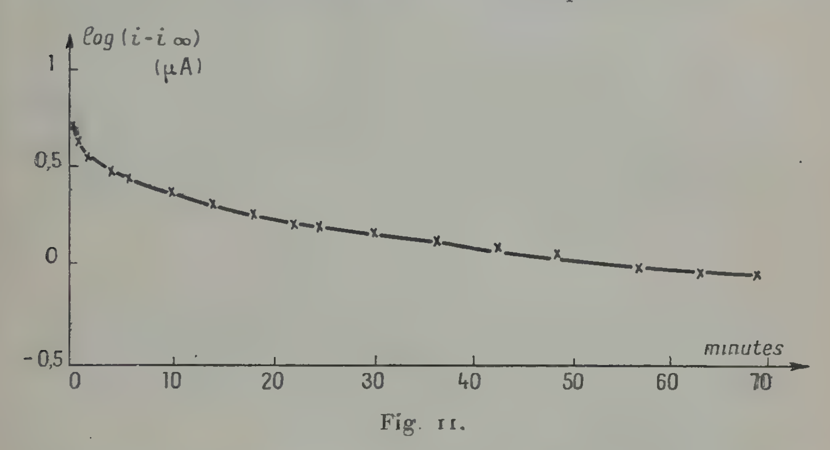


Fig. 11.

Méthode de J. L. Eck pour les liquides (9). — Cet auteur admet que dans le nitrobenzène et l'acétone le courant est dû au déplacement de gros ions multimoléculaires caractérisés par une faible mobilité (de quelques microns par seconde dans un champ d'un volt par centimètre). La conductibilité serait comparable à celle des gaz, à la vitesse des ions près. Dans les liquides étudiés par J. L. Eck, les chutes de tension aux électrodes, de l'ordre du volt, sont assez faibles pour que cet auteur n'en tienne pas compte dans l'établissement théorique de la formule fondamentale. Il explique la diminution de l'intensité du courant avec le temps en admettant que le nombre des ions qui prennent naissance à chaque instant est inférieur au nombre des ions entraînés par le courant au début ; la concentration ionique va donc en diminuant et le courant limite est atteint lorsque les ions sont entraînés par le courant au fur et à mesure de leur production.

J. L. Eck calcule l'intensité du courant par la formule de Kohlrausch ; pour le régime variable, la variation instantanée d'intensité à travers une surface plane d'aire S, parallèle aux électrodes est :

$$di = (dn_1 v_1 + dn_2 v_2) . q . S$$

où dn_1 et dn_2 sont les variations de concentration ionique, v_1 et v_2 les vitesses des ions de chaque signe dont la charge commune est q,

au signe près. Les variations de concentration sont ensuite évaluées en considérant les mouvements des ions dans une couche de section S et d'épaisseur dx, par des considérations de continuité. Puis, désignant par m le nombre de paires d'ions qui prennent naissance par unité de volume à chaque seconde, et en admettant que la concentration des charges reste uniforme, il arrive à la relation intégrable :

$$\frac{di}{dt} = -(v_1 + v_2)\frac{i}{l} + m(v_1 + v_2)qS$$

où l est la distance séparant les électrodes.

En posant $i_\infty = mqSl$ en accord avec l'hypothèse de la création des ions et $k = (v_1 + v_2)/l$, la solution de cette équation est la relation (I). En désignant par k_1 et k_2 les mobilités propres des ions de chaque signe, et par V_0 la différence de potentiel appliquée aux électrodes, la relation (I) s'écrit :

(I *bis*) $$i - i_\infty = (i_0 - i_\infty) . e^{-\frac{k_1 + k_2}{l} V_0 . t}$$

Le coefficient angulaire de la tangente à l'origine de la courbe $\log(i - i_\infty) = f(t)$ permet donc le calcul de la somme des mobilités ioniques.

Pratiquement, on obtient les mêmes résultats à l'origine en utilisant la méthode de A. Gemant.

Méthodes de A. Gemant (13). — Elle a été établie pour le calcul des mobilités dans les liquides isolants (huiles pour transformateurs) à partir des courbes représentant les variations de la conductibilité avec le temps. Gemant attribue surtout la diminution de l'intensité du courant à l'accumulation des ions au voisinage des électrodes, or dans la craie ce phénomène est important à la cathode.

Les ions accumulés près des électrodes peuvent, soit se décharger (CO_3^{--} dans la craie), soit persister comme particules chargées (Ca^{++} pour la craie). Dans l'établissement des équations de contrôle à partir des courbes courant-temps, on doit tenir compte de cette accumulation d'ions près des électrodes qui cause de deux façons la décroissance de la conductibilité avec le temps : l'une est la diminution de la concentration des ions mobiles jusqu'à ce que soit atteint l'intensité limite ; l'autre est la diminution du champ directeur réel auquel sont soumis les ions mobiles dans le semi-conducteur, par suite de l'apparition de chute de tension aux électrodes (cathode pour la craie).

Equation générale de A. Gemant. — Considérons un semi-conducteur d'épaisseur l dont la section au contact des électrodes est $S = 1$ cm². L'ensemble présente des analogies marquées avec un condensateur ayant des fuites ; le cas a été étudié par Déchène (7).

Désignons par $A_0 = 1/R_0$ la conductance initiale de cette cellule. A_0 est la somme de deux termes.

L'un A est une conductance variable, correspondant à la diminution de la concentration des charges au sein du semi-conducteur, tant par neutralisation sur les électrodes pour certaines charges, que par accumulation en couches doubles près des électrodes pour les autres. L'autre A_∞ est la conductance finale, pratiquement constante et correspondant au régime du courant limite pour lequel le nombre des charges transportées est égal au nombre des ions qui prennent naissance. Nous retrouvons ici une des hypothèses de J. L. Eck ; A. Gemant attribue ce dernier terme à la dissociation ionique partielle du semi-conducteur.

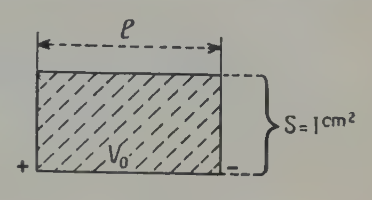


Fig. 12.

On peut donc poser à l'origine :

(II) $$A_0 = A + A_\infty.$$

Après un temps t secondes d'application de la tension V_0 aux électrodes, la conductance a diminué, sa valeur est devenue $(A_t + A_\infty)$, A_t représentant à l'instant t la valeur de la conductance variable A. Une partie des charges s'est alors accumulée en couche double au voisinage des électrodes, constituant un condensateur de capacité C sous la tension V_c. La charge de la couche double, CV_c, a été empruntée au semi-conducteur qui, de ce fait, a subi une perte de concentration de charge CV_c/l, ce qui entraîne, en désignant par m la mobilité moyenne des charges mobiles, la perte de conductibilité spécifique $m.C.V_c/l$, soit une perte de conductance $m.C.V_c/l^2$. La conductance variable A_t peut alors être représentée à l'instant t par :

(III) $$A_t = A - mCV_c/l^2 = A - bCV_c$$

en posant $b = m/l^2$.

Ceci suppose que le restant des ions est toujours redistribué uniformément par diffusion, ce qui n'est qu'approximatif. Cette hypothèse est acceptable pour la craie si l'on admet que les ions CO_3^{--} se déplacent de proche en proche dans le réseau ionique.

La capacité de la couche double est alors telle que :

$$C \frac{dV_c}{dt} = (A - bCV_c)(V_0 - V_c)$$

soit, en posant $V = V_0 - V_c$ et $\beta = \frac{A}{C} - bV_0$:

$$-\frac{dV}{dt} = \beta V + bV^2$$

qui a pour solution :

$$\text{(IV)} \qquad V = \frac{(A - bCV_0)V_0 \; e^{-\beta t}}{A - bCV_0 \; e^{-\beta t}} .$$

Le courant a pour intensité à l'instant t : $i = V(A_t + A_\infty)$.

En désignant par A'_t la conductance apparente à l'instant t qui seule est directement mesurable, il vient :

$$A'_t = \frac{i}{V_0} = \frac{V}{V_0}(A_t + A_\infty).$$

En portant dans cette relation la valeur de V donnée par (IV) et en tenant compte de (II), on obtient l'équation générale des conductances :

$$\text{(V)} \qquad A'_t = \frac{A(A - bCV_0)(A_0 - bCV_0) \; e^{-\beta t} - A_\infty(A - bCV_0)bCV_0 \; e^{-2\beta t}}{(A - bCV_0 . e^{-\beta t})^2} .$$

Discussion et vérifications. — 1° Pour $t = 0$, on retrouve $A'_t = A_0$. A l'origine, conductances apparente et vraie ont même valeur.

2° Pour t infiniment grand, deux cas à distinguer :

a) $\qquad \beta \geqslant 0 \qquad$ ou $\qquad A/bC \geqslant V_0$.

A/bC représente le maximum de tension de la couche double. En particulier $V_0 = A/bC$ correspond au cas où toutes les charges sont arrêtées dans cette couche double ; tous les ions contribuant à A_0 ont quitté le semi-conducteur, alors $A'_t = 0$ ou $A'_\infty = 0$. Si aucun ion nouveau ne prend naissance, on a aussi $A_\infty = 0$, c'est le cas des isolants.

b) $\qquad \beta < 0 \qquad$ ou $\qquad V_0 > A/bC$.

Les termes exponentiels deviennent infiniment grands et la limite A'_∞ de A'_t est :

$$A'_\infty = \frac{A}{V_0}(V_0 - A/bC)$$

ce qui est en accord avec le fait que la quantité entre parenthèses représente la chute de potentiel finale, réelle, à travers le semi-conducteur ; c'est le cas typique des semi-conducteurs.

Formes particulières de l'équation générale (V). — 1° Dans le cas où A/bC, qui représente le maximum de V_c, est plus grand que la tension appliquée V_0, si on peut poser $\beta \simeq A/C$ l'équation se simplifie et devient :

$$A'_t = A_0 . e^{-\frac{A}{C}t} \qquad \text{ou} \qquad \sigma' = \sigma_0 . e^{-\frac{A}{C}t}$$

en passant aux conductibilités spécifiques $\sigma' = A'_t . l$.

Le facteur essentiel de l'opération physique revient à charger le condensateur de capacité C (par cm²) à travers la résistance $R = 1/A$ du semi-conducteur (par cm² de section).

2° Dans le cas des semi-conducteurs, si A/bC est assez faible devant V_0 pour que l'on puisse négliger A devant bCV_0 et poser $\beta \simeq -bV_0$, l'équation (V) devient, en tenant compte de (II) et de la valeur de b :

$$A'_t - A_\infty = (A_0 - A_\infty)\, e^{-\frac{m}{l^2} V_0 t}$$

ou, en termes de conductibilité spécifique :

$$\text{(VI)} \qquad \sigma' - \sigma_\infty = (\sigma_0 - \sigma_\infty)\, e^{-\frac{m}{l^2} V_0 t}.$$

Sous une forme un peu différente, nous retrouvons l'équation fondamentale (I).

Dans le cas où la chute de tension aux électrodes est négligeable, les conductibilités apparentes (accentuées) se confondent avec les conductibilités réelles (non accentuées) et l'équation (VI) devient la transposition de (*I bis*).

Calcul des mobilités dans le cas de la craie. — En toute rigueur, c'est la relation générale (V) qu'il faudrait appliquer à la craie qui est à la limite des semi-conducteurs ioniques et des isolants.

D'une part, l'equation (V) n'est pratiquement pas utilisable parce que nous ignorons la valeur précise de b et par suite celle de β que nous savons seulement être négative et voisine de zéro lorsque t devient très grand.

D'autre part, la première forme particulière de (V) s'applique aux isolants et ne contient pas de terme dépendant de la mobilité m.

Reste alors à tenter d'utiliser la relation (VI), au moins au début du passage du courant, tant que la chute de tension au voisinage des électrodes n'est pas trop importante.

L'expérience permet de calculer σ'_0, conductibilité apparente initiale qui s'identifie à la conductibilité initiale réelle σ_0 et aussi la conductibilité limite apparente σ'_∞ d'où l'on déduit la conductibilité limite réelle : $\sigma_\infty = \sigma'_\infty . V_0/V$ (V étant la tension finale vraie dans le semi-conducteur).

Apparaît encore une difficulté à laquelle on pouvait s'attendre : σ_∞ ainsi calculée est de l'ordre de grandeur de σ_0. Si $\sigma_\infty \geqslant \sigma_0$, le calcul par la relation (VI) devient encore impossible ; c'est ce qui arrive pour certaines de nos expériences. Le calcul paraît possible dans les cas où $b = m/l^2$ n'est pas trop petit (échantillons courts). En effet, si σ_0 est du même ordre de grandeur que σ_∞, il en est de même pour A_0 et A_∞ et par suite $A = A_0 - A_\infty$ est petit et l'on se trouve dans le cas $V_0 > A/bC$ puisque C est important, pourvu que b ne soit pas trop petit.

Pour les cas où le calcul est possible, il est commode, en passant aux logarithmes vulgaires pour le calcul pratique de la somme m des mobilités, de donner à l'équation (VI) la forme :

$$\text{(VII)} \qquad m = 2{,}3\,\frac{l^2}{V_0}\cdot\frac{1}{t}\log\frac{\sigma_0 - \sigma_\infty}{\sigma' - \sigma_\infty}\,.$$

Le calcul de σ_0 se fait à partir de i_0 obtenu par extrapolation à $t = 0$ sur la courbe $i = f(t)$ qui est rectiligne pendant les premières secondes. V_0 étant la tension appliquée, on a, avec des notations évidentes :

$$\sigma_0 = \sigma'_0 = \frac{i_0}{V_0}\cdot\frac{S}{l} \qquad \sigma' = \frac{i}{V_0}\cdot\frac{S}{l} \qquad \sigma_\infty = \sigma'_\infty\,\frac{V_0}{V}\,.$$

V est la tension vraie dans le semi-conducteur. Dans nos expériences : $V_0 = 80$ volts et en régime limite $V = 2$ volts, donc $\sigma_\infty = 40\sigma'_\infty$. Ce calcul

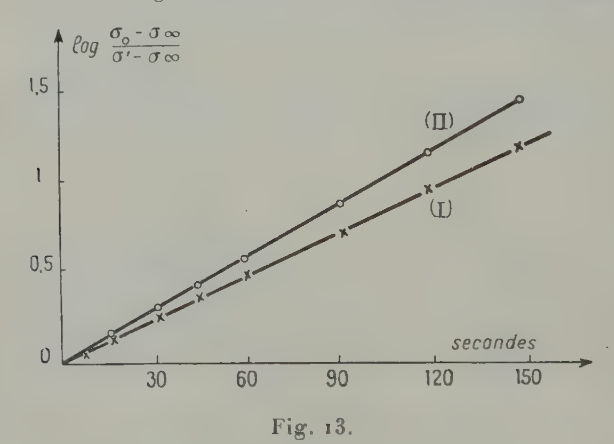


Fig. 13.

manque de précision en raison de la grande importance de la valeur de V qu'on ne peut mesurer très exactement. La valeur 40, environ, du rapport V_0/V dans la craie fait que σ_∞ est toujours voisine de σ_0 ce qui limite à de faibles valeurs du temps t la portion de courbe $\log(\sigma_0 - \sigma_\infty)/(\sigma' - \sigma_\infty) = f(t)$ utilisable dans le calcul de m ; le plus souvent, ce temps est limité à une trentaine de secondes et il en résulte encore une imprécision sur la valeur du coefficient angulaire de la courbe.

La figure 13 représente deux cas où la construction de la courbe a été possible pour une durée de 150 secondes.

Un échantillon de 5,30 cm. de longueur, sous la tension $V_0 = 76$ volts a fourni la courbe I de coefficient angulaire 1,2/150 d'où on déduit : $m = 0{,}0069$ cm/seconde $= 69\ \mu$/seconde par volt/centimètre.

La courbe II correspond à un autre échantillon de 5,5 cm. de lon-

gueur sous $V_0 = 85$ volts ; son coefficient angulaire est 1,45/150, d'où : $m = 79$ μ/seconde par volt/centimètre.

Pour des échantillons différents, les résultats donnés par la relation (VII) sont aussi concordants qu'on pouvait le souhaiter. On voit aussi que la fonction envisagée est représentée par une droite au début du phénomène, ce qui facilite le calcul et justifie la théorie.

Essai d'extension. — Pour étendre le domaine d'application de la relation (VII), nous allons maintenant l'utiliser en substituant aux conductibilités vraies σ les conductibilités apparentes σ', ce qui revient à ne pas faire la correction de chute de tension cathodique. Pour éviter la confusion avec les mobilités réelles m calculées précédemment, nous appellerons mobilités apparentes et désignerons par m' les valeurs calculées par la relation modifiée :

(VII *bis*) $$m' = 2{,}3\, \frac{l^2}{V_0} \cdot \frac{1}{t} \log \frac{\sigma_0 - \sigma'_\infty}{\sigma' - \sigma'_\infty}.$$

C'est aussi une façon d'employer la relation (I *bis*) des courants, établie par J. L. Eck. Nous avons ici l'avantage de pouvoir faire sur σ'_∞ une

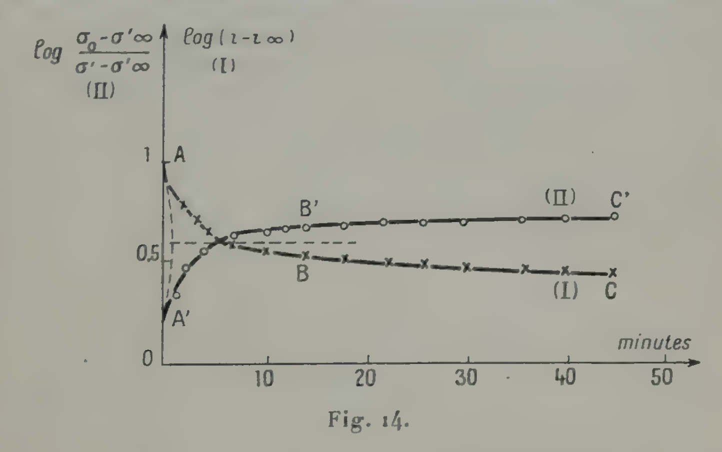


Fig. 14.

légère correction en tenant compte de la faible diminution de tension que subit la batterie fournissant V_0 lorsque le courant limite est atteint après plusieurs jours ; la relation (I *bis*) ne permet pas cette correction.

Avec l'échantillon ayant donné la courbe I de la figure 13, apres un repos de 8 semaines, nous avons fait d'autres mesures qui sont résumées par la figure 14.

La tension V_0 entre électrodes de nickel était de 80 volts au début ; le courant limite a été pratiquement atteint en 28 heures et la tension appliquée était alors tombée à 72 volts, d'où une correction sur σ'_∞.

Le coefficient angulaire à l'origine de la courbe I des intensités est en

grandeur le même que celui de la courbe II des conductibilités (tangentes à l'origine en pointillé). Ces deux courbes donnent la même mobilité apparente à l'origine soit :

$m' = 0{,}0066$ cm./seconde ou 66 μ/seconde par volt/centimètre.

L'application de la relation (VII *bis*) donne des valeurs m' un peu plus petites que les valeurs m de la relation (VII). On voit cependant que les ordres de grandeur sont respectés puisque dans le cas de l'échantillon considéré les valeurs trouvées sont :

$$m' = 66 \text{ μ/seconde} \quad \text{et} \quad m = 69 \text{ μ/seconde}.$$

L'avantage de la relation (VII *bis*) est d'utiliser la courbe en conductibilité apparente que l'on peut toujours construire pour toute la durée de l'expérience, ce qui nous permettra de suivre les variations de la mobilité m' avec le temps.

Quelques remarques s'imposent au préalable.

Comparons les courbes I et II de la figure 14. Elles paraissent bien symétriques dans les régions AB et A'B' qui correspondent aux premières minutes. Mais, comme nous l'avons déjà remarqué, la courbe I, des intensités, présente dans la partie BC une légère convexité vers le bas, tandis que la courbe II, des conductibilités, devient rectiligne dans sa partie terminale B'C' ; son coefficient angulaire devient donc constant. Cette rectification provient de la correction de tension sur σ'_∞.

Etude de la courbe en conductibilités apparentes. — Recherchons la signification géométrique de m' sur la courbe en conductibilités apparentes qui affecte toujours la forme OABC de la figure 15.

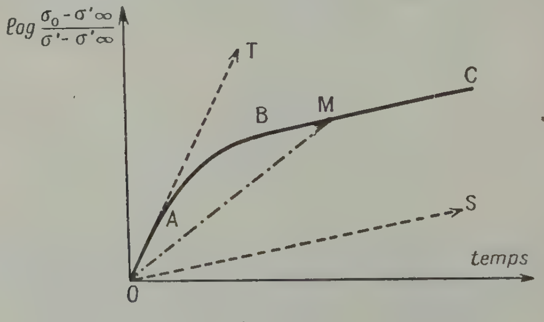


Fig. 15.

Une première partie rectiligne OA, correspond à une durée d'une trentaine de secondes pour laquelle est souvent possible la construction de la courbe en conductibilités réelles ; elle est suivie d'une partie courbe AB qui fait transition avec la seconde branche rectiligne BC du graphique.

Une corde telle que OM a pour coefficient angulaire :

$$\alpha = \frac{1}{t} \log \frac{\sigma_0 - \sigma'_\infty}{\sigma' - \sigma'_\infty}$$

c'est au facteur constant près $2,3 . l^2/V_0$ la valeur moyenne de la somme m' des mobilités apparentes des ions d'après (VII *bis*).

Pour $t = 0$, la corde OM devient la tangente à l'origine OT, ce qui correspond à la plus grande valeur de m', donc aux plus grandes mobilités. Puis m' diminue et tend progressivement vers une limite qui correspond au coefficient angulaire de la partie rectiligne terminale BC dont la direction asymptotique est OS.

Ceci est en accord avec une remarque déjà faite par J. L Eck : les ions les plus rapides s'éliminent les premiers au sein du semi-conducteur. Dans le cas de la craie où seuls les ions CO_3^{--} sont censés transporter le courant, il faut admettre des mobilités différentes, ce qui conduit à envisager une complexité des transporteurs de charges.

La grande valeur initiale de la mobilité m' conduit à supposer que des électrons, qui auraient pris naissance au sein du semi-conducteur, participent au transport du courant ; ils s'élimineraient assez vite, les uns atteignant les électrodes, d'autres pouvant être retenus par les charges positives fixes qui apparaissent progressivement dans le semi-conducteur.

Le chemin réellement parcouru par les charges peut aussi être assez différent de la ligne droite joignant les électrodes : les charges peuvent, d'une part, suivre une trajectoire non rectiligne, d'autre part, elles peuvent, chemin faisant, se fixer en un point d'une particule matérielle qui, par un autre point, libère une charge équivalente à celle qu'elle vient de recevoir. Dans le premier cas le chemin réel est allongé, tandis qu'il est raccourci dans le second.

En résumé, les valeurs de m' ne représentent qu'une moyenne statistique de la somme des mobilités apparentes à un instant donné.

Schématisons les indications que l'on peut tirer de la courbe : $\log (\sigma_0 - \sigma'_\infty)/(\sigma' - \sigma'_\infty) = f(t)$.

Dans le cas du premier passage du courant on obtient la courbe de la figure 16*a* à laquelle on peut faire correspondre le diagramme théorique 16*b*. Il est composé de deux droites OM et MN, prolongements des parties rectilignes OB et CD de la courbe expérimentale OBCD, et qui se coupent en M.

On peut ainsi considérer deux régimes limites (initial et final) et envisager théoriquement le phénomène de la façon suivante : depuis l'origine jusqu'à l'instant $\mathfrak{T}$, la droite OM représente le régime initial durant lequel les ions circulent sans que la couche double prenne naissance ; à l'instant $\mathfrak{T}$ (abscisse de M), les couches doubles sont supposées se former instantanément, prenant leurs valeurs définitives. Après cet

instant, c'est le régime final, la droite représentative MN donne alors par sa pente la mobilité apparente finale des charges.

Dans la courbe pratique (fig. 16*a*) la partie courbe BC correspond à l'établissement progressif de la couche double cathodique. Le rappro-

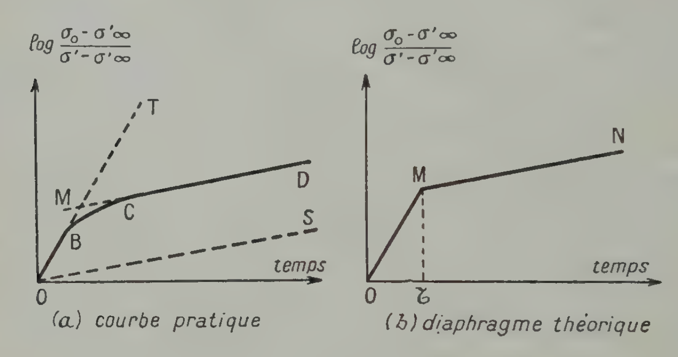


Fig. 16.

chement des courbes $i = f(t)$ et $V^c = f(t)$ de la figure 10, vient à l'appui de ce point de vue.

Envisageons maintenant le cas d'une inversion cathodique de cou-

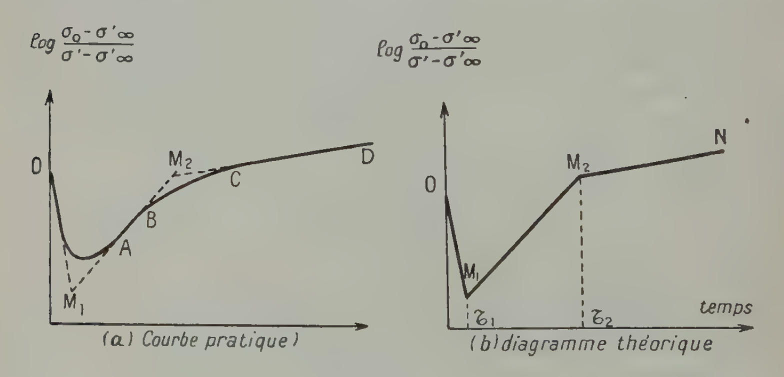


Fig. 17.

rant. On sait que ce courant passe par un maximum, corrélativement, la courbe des conductibilités apparentes (fig. 17*a*) débute par une chute brusque, puis se raccorde progressivement à une branche ABCD, analogue à celle de la figure 16*a*.

On peut schématiser cette courbe en prolongeant les parties rectilignes par des portions de droites. On obtient ainsi le diagramme OM_1M_2N

de la figure 17*b*. La droite descendante OM_1 représente la disparition progressive de la couche double produite par l'expérience précédente ; cette couche n'existe plus au temps $\mathfrak{T}_1$. Le semi-conducteur se retrouve alors dans son état primitif et la portion restante M_1M_2N du diagramme est analogue au schéma 16*b* et a la même signification.

La courbe réelle (fig. 17*a*) indique, par sa courbure OA, que, si la disparition de la couche double initiale a bien lieu dans le temps $\mathfrak{T}_1$, corrélativement, et avant même que cette couche ait disparu de l'ancienne cathode, une autre couche semblable commence à s'édifier à la nouvelle cathode (cf. : fig. 9*b*).

Sur le diagramme 17*b* la droite M_1M_2 correspond à la partie rectiligne écourtée AB. Mais M_1M_2 n'est pas complètement assimilable à la portion OM du diagramme 16*b* ; M_1M_2 ne donne plus la mobilité initiale des ions, mais une mobilité apparente déjà diminuée par un commencement d'édification de la nouvelle chute de tension cathodique. Les valeurs des mobilités calculées sur la pente de M_1M_2 seront systématiquement plus faibles que les mobilités initiales données par les courbes (fig. 16) de courant direct. C'est bien ce que vérifie l'expérience.

Par contre, à la partie finale M_2N (fig. 17*b*) du diagramme correspond bien la mobilité apparente limite des ions qui circulent dans le semi-conducteur en sens inverse de celui correspondant au courant primitif, la mobilité limite de ces derniers étant donnée par la pente de MN (fig. 16*b*). Ces deux limites sont en général un peu différentes, ce qui est en accord avec l'anisotropie électrique du semi-conducteur craie.

Résultats expérimentaux. Mobilités initiales et mobilités finales. — La courbe des conductibilités (fig. 16) présente deux directions rectilignes, celle de la tangente à l'origine OT et la direction asymptotique OS auxquelles correspondent deux valeurs extrêmes de m', soient : m'_0 valeur initiale, grande, pour la tangente OT ; m'_∞ valeur finale plus petite, pour la direction OS. La somme m' des mobilités apparentes évolue de l'une à l'autre de ces limites au cours du temps.

Nous avons vu (fig. 4) que les courbes $\log i = f(t)$ se modifient avec le temps, sous l'effet des courants antérieurs, en augmentant leur concavité vers le haut. Corrélativement, les courbes $\log (\sigma_0 - \sigma'_\infty)/(\sigma' - \sigma'_\infty) = f(t)$ accroissent leur convexité vers le haut, ce qui a pour conséquence un élargissement du champ de variations de m' ; m'_0 prenant des valeurs de plus en plus grandes et m'_∞ des valeurs de plus en plus petites.

La figure 18 représente l'évolution des formes de ces courbes pour un même sens du courant dans l'échantillon n° 14. Les courbes sont numérotées dans leur ordre chronologique. Les courbes I et II d'une part, puis III et IV d'autre part, sont presque confondues, cependant les directions de leurs tangentes à l'origine diffèrent légèrement, ainsi que leurs directions asymptotiques, ce qui fournit des limites un peu différentes pour les mobilités.

Les courbes I, II, III, IV ont été construites à une semaine d'intervalle, le semi-conducteur étant maintenu sous tension et soumis entre temps à des inversions de courant. La courbe V, tracée après un repos de 8 semaines du semi-conducteur, a sa convexité vers le haut plus accusée que les précédentes.

Chacune de ces courbes permet le calcul des maximums m'_0 et des minimums m'_∞ de la somme des mobilités apparentes moyennes. Dans le tableau suivant nous donnons ces valeurs en microns par seconde

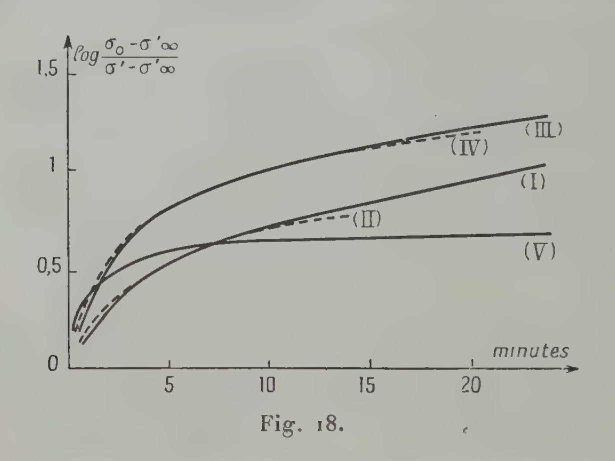


Fig. 18.

dans un champ d'un volt par centimètre, et aussi les résultats pour un autre échantillon.

	Dates	Courbe	m'_0 en μ/sec.	m'_∞ en μ/sec.
Ech. n° 14. .	16 oct.	I	27,5	3,2
	24 oct.	II	38	3,2
	31 oct.	III	46	2,5
	7 nov.	IV	51	2,5
	8 janv.	V	66	0,14
Ech. n° 15. .	14 nov.		38	1,5
	28 nov.		88	1,2

Ces nombres montrent que le vieillissement du semi-conducteur et le passage du courant produisent un élargissement des limites des mobilités.

La même méthode peut être appliquée aux courbes des courants d'inversion dans les compartiments anodique et cathodique (fig. 8). Rappelons que la limite supérieure donnée par la pente de M_1M_2 (fig. 17*b*) ne représente pas le maximum de la somme des mobilités puisqu'elle ne correspond pas à l'origine de la courbe. Nous désigne-

rons par m'_1 cette valeur plus petite que m'_0. Voici les valeurs obtenues pour les échantillons précédents :

	Date		Compartiment E_1E_2 ou E_3E_4	
			m'_1 en μ/sec.	m'_∞ en μ/sec.
Ech. nº 14 . .	23 oct.	anodique	1,45	0,15
	13 nov.	anodique	0,45	0,045
	30 oct.	cathodique	0,22	0,06
Ech. nº 15 . .	20 nov.	cathodique	0,4	0,03
	27 nov.	anodique	1,5	0,04

Les valeurs finales m'_∞ diffèrent de celles du premier tableau en raison de l'anisotropie du semi-conducteur. De plus, pour le compartiment cathodique, l'état ionique du semi-conducteur se trouve altéré, au moins au début, par la chute cathodique de tension. Les valeurs plus petites de m'_∞ dans le second tableau s'expliquent aussi par le fait que le champ directeur atteint 70 V/cm. dans les compartiments extrêmes (2e tableau) tandis qu il reste de l'ordre de 14 V/cm. dans le cas du premier tableau ; la concentration en ions diminue donc plus rapidement dans le cas du second tableau que dans celui du premier.

Remarques. — Les valeurs relativement grandes de m'_0 font soupçonner la présence d'électrons participant au transport du courant dans les premiers instants ; des ions provenant de l'eau, qui existe toujours comme impureté dans la craie, peuvent aussi être mis en cause.

D'autre part, m'_0 augmente avec le temps dans le semi-conducteur en service ; la circulation des charges peut devenir plus facile par modification structurale du semi-conducteur, et peut-être aussi que le nombre des électrons libres se trouve accru.

La diminution progressive de m'_∞ dans les mêmes conditions peut s'expliquer par une purification du semi-conducteur, si bien que m'_∞ représenterait finalement la mobilité des ions propres de la craie, mais dans un milieu où la concentration ionique et où le champ directeur réel se trouvent diminués par le passage du courant.

Seconde méthode. Maximum des courants d'inversion. — J. L. Eck (9) a déterminé les mobilités propres des ions de chaque signe, dans l'acétone et le nitrobenzène, en mesurant le temps θ au bout duquel se produit le maximum du courant d'inversion. θ serait le temps nécessaire pour que les charges formant la couche double à une électrode viennent à l'autre électrode. Il devient donc possible de mesurer la mobilité moyenne des ions de chaque signe en utilisant alternativement les courants d'inversion dans les sections anodiques et cathodiques.

Désignons par a et c les mobilités respectives des anions et des cathions. Pour traverser une épaisseur l du semi-conducteur soumis au champ électrique E, un anion de mobilité a mettra le temps θ, tel que

$l = a.E.\theta$. Le temps θ étant petit, on peut calculer le champ E en utilisant la tension V_0 appliquée aux électrodes distantes de l :

$$a = \frac{l}{E} \cdot \frac{1}{\theta} = \frac{l_2}{V_0} \cdot \frac{1}{\theta}.$$

Les valeurs ainsi calculées pour a et c deviennent de plus en plus petites avec le temps dans la craie soumise à l'action du courant ; c'est le phénomène observé précédemment pour m'_∞ ; ce fait renforce l'hypothèse d'une modification structurale progressive du semi-conducteur et de l'épuration électrique.

Voici par exemple, avec les mêmes unités, les résultats relatifs à l'échantillon n° 13, les mesures successives étant faites à un intervalle d'une semaine, sauf les dernières faites après deux semaines, le semi-conducteur étant maintenu sous tension.

	Inversion anodique a en μ/sec.	Inversion cathodique c en μ/sec.
I	6,25	2,8
II	4,3	0,76
III	0,3	0,3

Maximum du courant d'inversion cathodique. — L'accumulation de charges positives contre la cathode peut expliquer ce maximum. Les charges négatives CO_3^{--}, seules mobiles, libèrent de proche en proche des charges positives qui semblent se déplacer. c serait la mobilité caractérisant ce déplacement apparent. Le maximum est assez plat, les charges positives échelonnent leurs arrivées sur l'électrode opposée dans un temps relativement long.

Les premières valeurs de c sont un peu plus grandes que les premières valeurs de m'_1 relatives au début de l'inversion cathodique, ce qui est normal, la mesure de c précédant dans le temps celle de m'_1, puisque les mobilités diminuent avec le temps.

Maximum du courant d'inversion anodique. — La concentration des charges redistribuées dans le compartiment anodique est plus importante que dans le cathodique, comme l'a montré la répartition des potentiels et en accord avec le fait que le courant anodique est, au début, plus important que le cathodique. Pour faible qu'elle soit, la chute de tension anodique existe ; on peut admettre que tous les ions CO_3^{--} ne se déchargent pas instantanément sur l'anode et que le maximum observé correspond au retour de ces charges sur l'autre électrode. Dans ces conditions, a serait la mobilité des ions CO_3^{--}. Mais les premières valeurs numériques de a, plus grandes que celles de m'_∞ données par la courbe de courant direct, suggèrent que les ions CO_3^{--} ne doivent pas être les seuls transporteurs de charges ; des électrons et aussi des ions OH^- provenant de l'humidité de la craie doivent participer

au transport du courant, ce qui expliquerait aussi que l'intensité soit plus grande pour le courant anodique que pour le cathodique.

Si ces impuretés et ces électrons sont progressivement éliminés comme transporteurs de charges, soit par épuration électrique, soit par fixation, les valeurs finales de *a* doivent alors représenter la mobilité propre des ions CO_3^{--} de la craie.

L'expérience montre qu'au début *a* est plus grand que *c*, puis leurs valeurs tendent progressivement vers une même limite (0,3 μ/sec. pour le dernier tableau). Ceci paraît bien confirmer que les valeurs finales de *a* représentent les mobilités propres des ions CO_3^{--} et qu'alors le déplacement apparent des charges positives s'opère à la même vitesse dans le semi-conducteur épuré ($a \approx c$).

En résumé, une épuration électrique progressive du semi-conducteur sous l'action du courant paraît très probable, elle permet d'expliquer les modifications des courbes courant-temps par une altération de la structure primitive de la craie. De cette évolution du semi-conducteur résulte l'impossibilité de trouver une valeur unique et précise de la mobilité des ions CO_3^{--}, qui ne sont d'ailleurs pas seuls à transporter le courant. La somme des mobilités apparentes moyennes varie entre deux limites qui sont respectivement de l'ordre de 60 μ/sec. et 1 μ/sec. par V/cm. La limite finale, inférieure à un micron par seconde par V/cm, représente vraisemblablement la mobilité moyenne apparente de l'ion CO_3^{--} dans la craie.

CHAPITRE IV

Conséquences de la distribution des potentiels.

De cette distribution résultent deux conséquences importantes : un effet rectifiant et l'émission d'un rayonnement complexe.

Effet de soupape. — Un système possède « l'effet de soupape » ou un « pouvoir rectificateur » lorsqu'il se laisse traverser par le courant électrique plus facilement dans un sens que dans le sens opposé.

Nous avons déjà signalé l'anisotropie électrique de la craie, notamment en courant limite ; cependant, le rapport des intensités limites pour deux sens opposés est assez voisin de l'unité dans des mesures consécutives, et cette seule propriété ne saurait produire une rectification notable d'un courant alternatif.

Chute de tension cathodique. — Elle produit dans une couche très mince une barrière de potentiel ; on peut caractériser cette couche par une résistance de contact *r* et une capacité C.

Reprenons le schéma habituellement proposé pour les semi-conduc-

teurs (15), déjà utilisé par Déchène (5), en l'adaptant au cas de la craie qui ne présente une barrière de potentiel que du côté cathodique (fig. 19). En désignant par R la résistance propre du semi-conducteur, et en supposant constantes les grandeurs R, r, C, on trouve (5) pour l'impédance du semi-conducteur :

$$Z^2 = \frac{(R + r)^2 + R^2C^2r^2\omega^2}{1 + C^2r^2\omega^2}.$$

Les remarques suivantes permettent d'utiliser le schéma 19 comme modèle de contact rectifiant d'après B. Serin (16).

Dans le cas du courant direct, c'est-à-dire de sens tel que l'électrode adjacente à la couche double soit cathode, la densité initiale du courant est de l'ordre de 0,5 μA et décroît avec le temps ; on peut dire que dans ce cas la résistance de contact r est grande et va en croissant ; l'impédance de la craie est alors sensiblement $Z \approx R + 1/C\omega$.

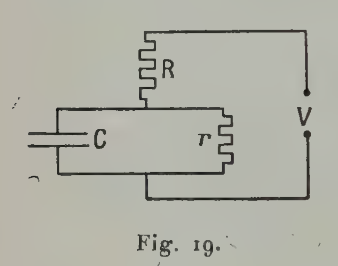


Fig. 19.

Pour le sens opposé, le courant d'inversion a une densité double ou triple de la précédente et considérablement plus grande que le courant limite direct ; de plus il croît rapidement vers un maximum ; la résistance de contact r, plus petite que dans le cas précédent, est de plus décroissante ; si on la considère comme très petite, l'impédance du semi-conducteur devient : $Z = R$.

Dans ces conditions, l'effet rectifiant apparaît clairement. On peut évidemment l'accroître en faisant intervenir l'anisotropie électrique de la craie par une orientation convenable entre les électrodes.

Expériences. — Les électrodes sont deux lames de nickel identiques. Pour créer la dissymétrie nécessaire à l'effet rectifiant, le dispositif est préalablement soumis à une tension continue de 300 volts qui crée un courant de valeur initiale 33 μA et qui atteint sa valeur limite 2,1 μA en 4 heures.

La craie est alors soumise à une tension alternative de 300 volts, 50 périodes. Le galvanomètre décèle un courant continu, de sens inverse du courant polarisant précédent et d'intensité 0,33 μA, soit 16/100 du courant limite précédent.

L'effet valve existe bien, mais l'intensité du courant redressé diminue avec le temps en raison de la diffusion des charges qui formaient la barrière de potentiel cathodique. Après 20 minutes, l'intensité du courant redressé a diminué de moitié. Cependant, l'effet rectifiant ne disparaît pas complètement : des échantillons donnent encore un très faible courant redressé après plusieurs mois de repos.

Si on place en redresseur sur le circuit alternatif un parallélépipède

de craie n'ayant jamais subi l'action d'un courant, suivant la paire de faces au contact des électrodes, l'effet rectifiant est nul ou bien très faible ; c'est l'anisotropie électrique qui peut être mise en cause.

Etude à l'oscillographe cathodique. — La figure 20*a* reproduit les oscillogrammes des variations de la tension aux bornes d'une résistance de 20000 ohms. L'oscillogramme I est celui d'un courant alternatif de fréquence 50, fourni sous 300 volts par le secondaire d'un transformateur. On observe la symétrie des deux alternances du courant d'alimentation.

En intercalant dans le circuit précédent la craie polarisée, on obtient l'oscillogramme II, avec une plus grande amplification. Dans ce dernier la symétrie n'est pas conservée, la déformation est nette au voisinage

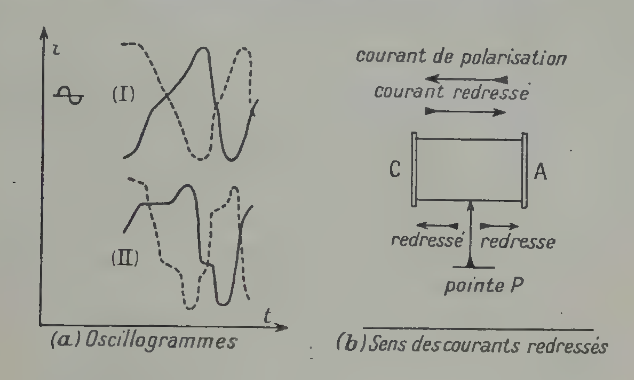


Fig. 20.

des maximums de tension. Cette altération s'atténue avec le temps, à mesure que s'efface l'effet rectifiant.

Emploi d'électrodes dissymétriques. — On fait circuler le courant entre une électrode et une pointe P au contact de la craie (fig. 20*b*). Lorsque l'on a créé la barrière cathodique de potentiel, l'expérience décèle un faible courant redressé entre pointe-anode et un plus faible encore entre pointe-cathode. Cet écart doit être un effet de la barrière de potentiel cathodique. Dans les deux cas, c'est lorsque la pointe est au potentiel le plus élevé que la résistance du semi-conducteur est moindre (fig. 20*b*).

Lorsque le courant redressé cathode-anode est de 0,33 μA sous la tension alternative de 300 volts, il est dans les mêmes conditions de l'ordre de 0,01 μA entre pointe-cathode et de 0,02 μA entre pointe-anode.

Une craie non préalablement polarisée donne aussi un courant redressé entre pointe et plaque.

En résumé, les conditions de dissymétrie étant réalisées, soit par la

forme des électrodes, soit par polarisation de la craie, l'expérience met en évidence l'effet de soupape.

Emission d'un rayonnement. — L'importante chute de potentiel cathodique dans la craie laisse prévoir d'après les travaux de M. G. Reboul (2) l'émission d'un rayonnement ionisant l'air au voisinage de la cathode constituée par une grille.

Dans des essais préliminaires, la craie est placée dans une boîte d'ébonite dont le fond est une fine grille de laiton qui sert de cathode ; l'anode est une lame de laiton appliquée contre le semi-conducteur par une tige filetée en ébonite. La cathode est mise en face du plateau d'un électroscope préalablement chargé. Le semi-conducteur étant traversé par le courant électrique, l'électroscope se décharge avec une vitesse très rapidement croissante quand la distance cathode-plateau diminue. La grande influence de la distance précédente sur la décharge de l'électroscope fait penser qu'à l'action ionisante du rayonnement très absorbable émis doit s'ajouter l'action de particules chargées qui seraient émises à travers la grille cathodique.

Mesures électrométriques. Dispositif expérimental. — Schéma fig. 21.

Dans la chambre d'ionisation l'électrode collectrice E à anneau de

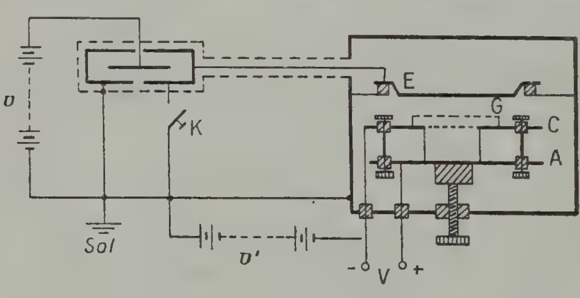


Fig. 21

garde est isolée par trois cales d'ambre ; elle est reliée à l'une des paires de quadrants d'un électromètre à long fil, Ch. Beaudoin. La connexion est courte et protégée électrostatiquement.

Le plateau A (anode) est isolé de la chambre d'ionisation par un bloc d'ébonite solidaire d'une vis millimétrique qui permet des déplacements verticaux ; ce plateau supporte la craie et sert d'anode. La cathode est une grille très fine en laiton soudée à un cadre de même nature qui porte des bouchons d'ébonite traversés par des tiges filetées permettant le serrage de la craie entre ses électrodes. Le champ extracteur entre la cathode C et le fond supérieur de la chambre d'ionisation est établi par une batterie d'accumulateurs de tension v', ordinairement de

± 80 volts. Pour certaines mesures on peut placer une grille supplémentaire G, reliée métalliquement à la cathode, à une distance connue de celle-ci.

Sont au sol les parois en laiton de la chambre d'ionisation et la seconde paire de quadrants de l'électromètre dont l'aiguille est maintenue au potentiel ± 80 volts par la batterie *v*. La première paire de quadrants, reliée à l'électrode collectrice E, est aussi au sol en dehors des mesures, on peut l'isoler pendant les mesures grâce à l'interrupteur K commandé à distance par un électro-aimant.

L'intensité du courant reçu par l'électrode collectrice est mesurée par la vitesse de déplacement du spot sur une échelle placée à 2 m. du miroir concave solidaire de l'aiguille. L'expérience montre que le mouvement du spot est uniforme au cours des mesures pour des tensions V inférieures à un millier de volts. Une déviation de 1 mm. du spot correspond à $1{,}4.10^{-3}$ coulombs.

Les électrodes placées dans la chambre d'ionisation et portées à des potentiels variés réagissent par influence. Lorsque l'aiguille est à ± 80 volts et pour un champ extracteur créé par une tension de ∓ 80 volts, le spot a une position d'équilibre stable pour toute tension V appliquée à la craie, jusqu'à 3000 volts, limite de mes vérifications.

Etude du rayonnement total. — Aucun écran n'est interposé entre la grille cathode C et l'électrode collectrice E. L'émission de la cathode est constituée d'un rayonnement et de particules chargées (4). L'air ionisé laisse passer un courant de C vers E, les charges transportées étant positives ou négatives suivant le sens du champ extracteur. L'intensité de ce courant dépend, à la fois, de la valeur du champ extracteur et de l'intensité du courant qui traverse le semi-conducteur, en accord avec les conclusions de Déchène (7).

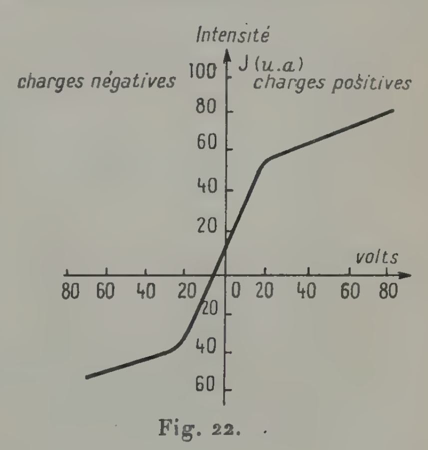


Fig. 22.

Intensité du rayonnement total en fonction du champ extracteur. — Le courant qui traverse le semi-conducteur est constant; c'est le courant limite créé par une tension de 880 volts aux électrodes.

L'intensité du courant d'ionisation est mesurée en unités arbitraires (u. a.) correspondant au nombre de millimètres parcourus par le spot en une seconde. Les résultats obtenus sont résumés par la figure 22. La

courbe ne présente pas de palier, il n'apparaît donc pas de courant de saturation.

L'ionisation de l'air par le rayonnement proprement dit doit engendrer autant de charges négatives que de positives. On voit que le courant fourni par les charges positives est plus important que celui donné par les charges négatives pour une même valeur absolue de la tension d'extraction ; lorsque cette tension est nulle, il y a émission de charges positives. Il est possible qu'en réalité la charge positive de la couche double cathodique puisse attirer à travers la grille des charges négatives extérieures créées dans son voisinage immédiat, d'où excès statistique des charges positives libres.

Intensité du rayonnement total en fonction de la tension appliquée au semi-conducteur. — La tension du champ extracteur est constante (80 volts), on fait croître la tension V entre les électrodes A et C

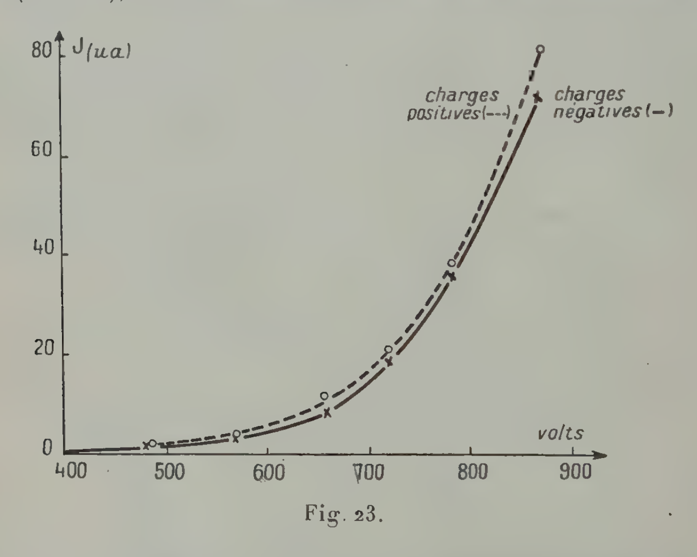


Fig. 23.

de la craie. Le courant reçu par l'électrode collectrice est mesuré avec la même unité arbitraire que précédemment. La figure 23 montre que pour des tensions V inférieures à 400 volts le courant reçu par l'électromètre n'est pas mesurable (seuil). C'est au voisinage de cette tension que commence l'émission du rayonnement qui reste faible jusqu'à une tension de 600 volts, puis croît très rapidement avec la tension V appliquée à la craie. Si on rapproche ce résultat de la courbe intensité-tension dans le semi-conducteur (fig. 6), on voit que l'émission du rayonnement apparaît pour une tension de 300 à 400 volts qui correspond à la concavité de la courbe $i = f(V)$ à partir de laquelle l'intensité devient une fonction rapidement croissante de la tension ; une partie de l'éner-

gie électrique supplémentaire ainsi absorbée peut être transformée en énergie rayonnante. Le seuil de l'émission du rayonnement est donc lié à l'accroissement d'intensité du courant électrique qui se produit vers 300 à 400 volts dans le semi-conducteur.

La figure 23 nous montre encore que le courant dû aux charges positives (trait pointillé) est toujours plus important que celui créé par le déplacement des charges négatives (trait plein) dans les mêmes conditions expérimentales.

Variation de l'intensité du rayonnement total avec le temps. — J'utilise une cellule neuve, le champ extracteur est constant (cathode à + 80 volts), l'aiguille (— 80 volts) recueille les charges positives ; la tension V entre les électrodes est 560 volts.

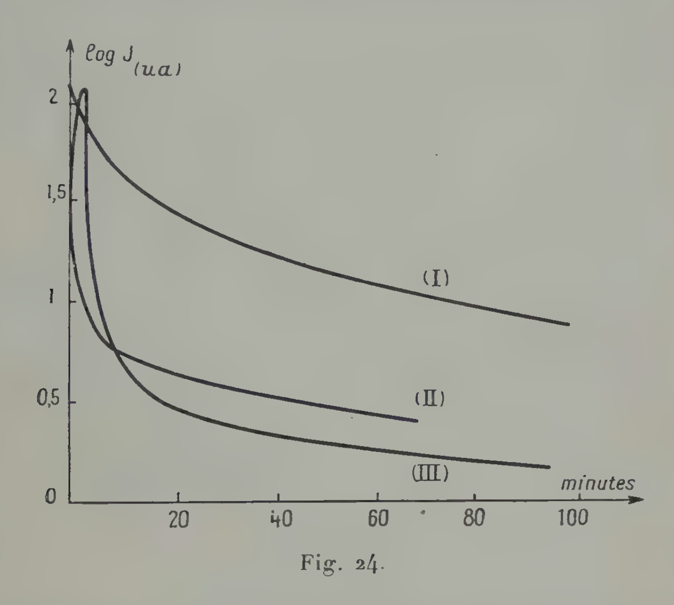


Fig. 24.

En désignant par j l'intensité du courant reçu par l'électromètre, la courbe I de la figure 24 représente les variations de log j en fonction du temps ($j_0 = 125$ u. a. ; $j_\infty = 1{,}3$ u. a. en 20 heures). Cette courbe a les mêmes caractéristiques que les courbes courant-temps dans le semi-conducteur (fig. 4). Cette remarque fait ressortir la proportionnalité entre i et j déjà signalée par Déchène (4).

Influence d'une interruption de courant. — L'intensité de l'émission ayant atteint en 20 heures la valeur $j_\infty = 1{,}3$ u. a., après 1 heure d'interruption, l'intensité est $j' = 2{,}57$ u. a. et décroît beaucoup plus rapidement que dans la première mesure, atteignant $j = 1{,}6$ u. a. en 10 minutes.

Après une longue interruption de 5 jours, la tension de 560 volts est appliquée à nouveau aux électrodes de la craie. On obtient alors la courbe II (fig. 24). L'intensité initiale d'émission est alors $j'_0 = 20$ u. a., bien inférieure à j_0 de la première expérience. On remarque aussi que pendant les 10 premières minutes la pente de la courbe II est plus forte que celle de la courbe I et que cette dernière a une concavité moins accusée que la courbe II. Si on les compare aux courbes correspondantes courant-temps (fig. 4, courbes II et III), on remarque l'analogie des courbures, ce qui confirme la relation entre l'intensité i du courant et l'intensité j du rayonnement.

Effet d'une inversion. — Rappelons que la cathode seule donne lieu à l'émission d'un rayonnement. Après l'inversion, nous étudierons successivement le rayonnement résiduel de la nouvelle anode puis celui émis par la nouvelle cathode.

1) *Anode.* — Dès le début de l'inversion sous 560 volts, les charges positives donnent une intensité $j_0 = 10$ u. a., mais cette émission décroît très rapidement et disparaît complètement en 5 minutes, vraisemblablement lorsque la chute de tension au voisinage de l'électrode a disparu, ce qui implique une corrélation entre les deux phénomènes.

En effet, en régime normal il n'y a pas de chute de tension anodique ni de rayonnement ; celui qui apparaît en début d'inversion doit donc être attribué au résidu de la chute de tension établie dans le régime antérieur et qui disparaît progressivement quand l'électrode devient anode. Cette chute ayant disparu il n'y a plus de rayonnement ; une nouvelle mesure faite 10 minutes plus tard en montre bien l'inexistence.

2) *Cathode.* — Le régime limite étant à nouveau établi, une autre inversion sous 560 volts restitue l'électrode grille comme cathode. L'intensité initiale du rayonnement est déjà $j_0 = 71$ u. a., elle atteint en 1 minute le maximum $j_m = 125$ u. a., décroît rapidement pendant une vingtaine de minutes, puis moins vite (courbe III, fig. 24). A rapprocher de la courbe II, fig. 5.

Longueur d'onde du rayonnement. — *Principe.* — J'ai utilisé une méthode d'absorption par le celluloïd. Soit μ le coefficient d'absorption du celluloïd pour une radiation donnée, l'épaisseur traversée étant d, le faisceau incident d'intensité J_0 donne un faisceau transmis d'intensité J :

$$J = J_0 . e^{-\mu d}.$$

Si m est la masse par unité de surface du celluloïd de densité ρ, l'épaisseur est $d = m/\rho$ d'où la valeur du coefficient d'absorption massique du celluloïd :

$$\frac{\mu}{\rho} = \frac{1}{m} \text{Log} \frac{J_0}{J} = \frac{2,3}{m} \log \frac{J_0}{J}.$$

F. Holweck (17) a déterminé les coefficients d'absorption massique du celluloïd pour une région spectrale s'étendant des rayons X mous à l'ultra-violet de Schumann. La détermination du rapport J_0/J permet donc, inversement, d'utiliser la courbe d'Holweck à la détermination de la longueur d'onde moyenne du rayonnement émis par la cathode.

Préparation des écrans de celluloïd. — Holweck préparait les siens en évaporant sur le mercure une solution éthérée de celluloïd. J'ai employé le procédé indiqué par F. Perrier (18); sur une lame de verre très propre et bien horizontale j'ai répandu uniformément un volume connu (5,4 cm^3) d'une solution de 0,5 g. de celluloïd dans 100 g. d'un solvant constitué par un mélange à volumes égaux d'alcool éthylique et d'éther. Après évaporation du solvant, cette pellicule est séparée de son support de verre par immersion dans l'eau, puis est recueillie sur une grille support en laiton. Après séchage l'écran présente les couleurs des lames minces en larges plages jaune paille. Ces écrans ont une épaisseur uniforme, leur surface utile atteint 25 à 30 cm^2, ils ont pour masse spécifique superficielle $m = 0{,}00027$ g./cm^2.

Dispositif expérimental (voir fig. 21). — La grille porte-écran G est à distance fixe (1 mm.) au-dessus de la cathode rayonnante C; les deux sont reliées métalliquement. Entre l'anode A et la cathode C qui enserrent la craie sont appliquées des tensions V variables et connues; le champ extracteur est créé par une tension fixe de 70 volts entre la cathode C et les parois de la chambre d'ionisation au sol.

Si l'anode, à l'intérieur de la chambre d'ionisation, est portée à un potentiel positif elle tend à dériver vers elle une partie des charges négatives engendrées par le rayonnement et qui devraient atteindre l'électrode collectrice de mesures; il en résulte que le courant dû aux charges négatives est systématiquement trop faible et cela d'autant plus que la tension V est plus grande. L'expérience montre en effet que le courant dû aux charges négatives est plus faible que celui des charges positives dans les mêmes conditions (cf. fig. 23). Si l'électrode collectrice reçoit les charges positives, cette cause d'erreurs disparaît; c'est dans ces dernières conditions que j'ai mesuré les intensités des rayonnements incident et transmis. Seules interviennent les valeurs du rapport J_0/J, il suffit donc de faire les mesures en unités arbitraires (u. a.).

La grille qui supporte l'écran de celluloïd a un double rôle : d'une part, c'est un support matériel pour l'écran fragile, d'autre part, c'est un conducteur relié à la cathode qui évite l'accumulation de charges statiques dans le celluloïd.

Mesures et corrections. — Pour mesurer l'intensité transmise J, l'écran est en G au-dessus de la cathode; pour tenir compte de l'absorption par la grille support d'écran, il faut mesurer l'intensité du rayonnement incident J_0 en plaçant en G, à la même distance de la cathode, une grille identique au support mais sans écran.

Cependant, surtout pour les tensions V élevées entre A et C, une ioni-

sation spontanée se produit dans la chambre. Je détermine l'intensité du courant qui en résulte en plaçant en G, à la place de la grille, une lame de plomb reliée à la cathode et qui absorbe tout le rayonnement. L'intensité résiduelle ainsi déterminée se retranche évidemment des valeurs brutes de J et J_0 pour en donner les valeurs correctes. Cette correction a une importance croissante avec la tension V appliquée entre A et C.

Dès que les tensions V précédentes atteignent 2 000 volts, le rayonnement incident devient si intense, ainsi que l'intensité du courant qu'il engendre, qu'il devient impossible de mesurer directement ce dernier en raison de la trop grande vitesse de déplacement du spot. Pour obvier à cet inconvénient j'ai placé une grille supplémentaire entre G et C; elle absorbe du rayonnement incident une proportion fixe que j'ai déterminée une fois pour toutes; il suffit alors de mesurer le courant d'ionisation produit par la fraction transmise du rayonnement. J'ai déterminé le rapport de la fraction transmise à l'intensité du rayonnement incident total pour la tension V = 1 890 volts; l'intensité nette du courant créé par le rayonnement total était J_0 = 178,9 u. a. et l'intensité réduite après interposition de la grille supplémentaire était J'_0 = 11,1 u. a., d'où le rapport de réduction 178,9 : 11,1 = 16,1. J'ai admis que ce rapport est une constante de l'appareil pourvu que la grille G et la grille supplémentaire conservent leurs positions respectives. De la mesure du courant réduit J'_0 j'ai pu ainsi déduire l'intensité du courant J_0 correspondant au rayonnement incident total pour les tensions supérieures à 2 000 volts.

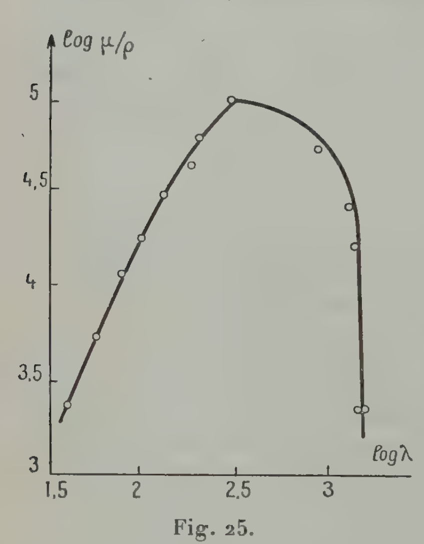


Fig. 25.

Résultats. — Les différences de potentiel V, fournies par des batteries d'accumulateurs, s'étendent de 480 volts (seuil du rayonnement) à près de 4 000 volts, valeur voisine de la tension limite d'isolement des bagues d'ébonite qui isolent les électrodes A et C de leurs boulons de serrage.

Tous les écrans utilisés ont même masse superficielle m, telle que $2,3/m = 9\,200$, d'où pour le coefficient d'absorption massique :

$$\frac{\mu}{\rho} = 9\,200 \log_{10} \frac{J_0}{J}.$$

Les valeurs numériques trouvées pour log μ/ρ sont voisines de 4 et permettent l'emploi de la courbe d'Holweck.

Pourtant, une difficulté apparaît du fait que cette courbe a deux branches, ce qui donne deux valeurs de λ pour une seule de μ/ρ. Ces valeurs sont respectivement de l'ordre de 100 Å et de 1 500 Å. Ces dernières radiations appartiennent à la région de Schumann ; elles sont particulièrement absorbables et nous ne pouvons admettre qu'elles se propagent dans la chambre d'ionisation sous la pression atmosphérique, ce qui lève l'ambiguïté. Les radiations émises ont des longueurs d'onde de l'ordre de 100 Å.

Les résultats obtenus sont réunis dans le tableau suivant ; dans la première partie les valeurs de J_0 résultent de mesures directes, tandis que dans la seconde partie les valeurs de J_0 sont déduites de mesures faites avec un rayonnement réduit par la grille supplémentaire, suivant le processus indiqué.

V volts	J u. a.	J_0 u. a.	J_0/J	μ/ρ	log μ/ρ	log λ	λ Å
480	0,67	0,7	1,05	164	2,21		
960	2	65,3	32,6	13 900	4,14	1,94	87
1 430	2,76	97,5	36,3	14 300	4,16	1,96	91
1 890	4,28	152	36	14 300	4,16	1,96	91
1 890	4,86	179	36,8	14 400	4,16	1,96	91
2 360	4,9	305	62	16 500	4,22	1,98	96
2 840	5,2	440	84	17 700	4,24	2	100
3 290	5,7	530	93	18 100	4,25	2	100
3 750	6,9	640	93	18 100	4,25	2	100

Les intensités des rayonnements incident et transmis, caractérisés par J_0 et J, sont des fonctions croissantes de la tension V. Leur rapport J_0/J, d'abord croissant avec V tend vers une limite voisine de 90 lorsque la tension appliquée dépasse 3 000 volts environ ; il en résulte que la longueur d'onde moyenne des radiations émises par la cathode tend vers un maximum de l'ordre de 100 Å lorsque la tension appliquée au semi-conducteur s'élève.

Discussion. — Les valeurs de ce tableau ne représentent qu'un ordre de grandeur pour trois raisons :

1° Le rayonnement émis est complexe, les valeurs obtenues ne représentent qu'une moyenne.

2° Les mesures sont difficiles en raison des variations de l'intensité du rayonnement avec le temps. Pour rendre comparables les valeurs de J_0 et J, chaque mesure de J avec écran de celluloïd a été encadrée par deux mesures de J_0 sans écran, l'une avant, l'autre après ; la valeur donnée à J_0 est la moyenne de ces deux mesures. J'ai fait deux

séries de mesures, l'une par tensions V croissantes, l'autre par valeurs décroissantes ; pour chaque valeur de V, celles de J et aussi de J_0 diffèrent un peu, mais leur rapport J_0/J conserve dans ces conditions la même valeur aux erreurs d'expériences près.

3° La courbe d'Holweck est construite en coordonnées logarithmiques ; la portion qui nous intéresse est pratiquement un segment de droite à coefficient angulaire élevé, qui, pour des valeurs voisines de $\log \mu/\rho$, donne pratiquement pour les longueurs d'onde une même valeur de λ.

En conclusion, les radiations émises par la cathode ont une longueur d'onde moyenne de l'ordre de 100 Å, même pour des tensions élevées. M. G. Reboul (1) puis G. Déchène (4) avaient déjà observé que les cellules semi-conductrices ne permettaient pas d'obtenir des rayons X ordinaires.

Action photographique du rayonnement. — Le rayonnement produit par la cathode peut-il impressionner la plaque photographique ? La cathode étant une grille fine que le rayonnement peut franchir, nous avons fait les expériences suivantes.

Photographie directe. — La tension entre les électrodes étant 900 volts, la plaque nue est appliquée directement contre la cathode par sa couche sensible. Des poses de durées décroissantes de 15 heures, 5 heures, puis 1 heure, ont pratiquement donné le même résultat. Sur les épreuves les mailles de la grille apparaissent très grossies ; les fils de la grille jouent le rôle d'écran, leur projection se détache en blanc sur le négatif. Dans la partie centrale du cliché, le contact grille-craie est médiocre et la plaque n'est pas impressionnée.

Si l'on intercale entre la cathode et la couche sensible une étroite bande de cellophane, la présence de cette dernière n'apparaît pas sur le cliché. Les radiations actives ont donc traversé la cellophane sans subir d'absorption appréciable ; or, la même feuille de cellophane est opaque aux radiations étudiées précédemment à la chambre d'ionisation.

Dans ces conditions, la plaque photographique a dû être impressionnée par des radiations visibles produites par des effluves ou de petites étincelles qui prennent naissance entre le semi-conducteur et les fils de la grille. L'existence de ce phénomène électrique peut être confirmée par un échauffement localisé à la cathode et par l'odeur caractéristique d'ozone qui s'en échappe.

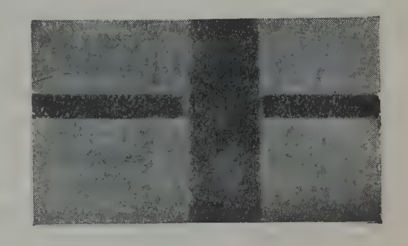
La chute de tension cathodique, produisant un champ électrique intense, peut être simultanément à l'origine de ces radiations visibles et des radiations ionisantes étudiées à la chambre d'ionisation. G. Déchène (7) ayant vérifié que les décharges électriques à haute tension dans l'air sont accompagnées de radiations ionisantes, écrit : « Les rayons ionisants émis par les effluves ont des coefficients d'ab-

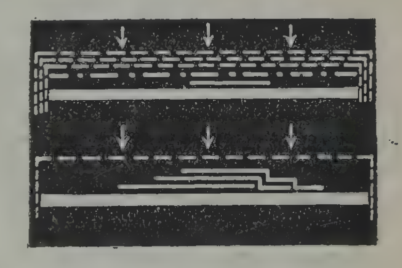
sorption par l'air voisins de ceux qu'on mesure pour le rayonnement des cellules semi-conductrices ; lorsque le fonctionnement d'une cellule est accompagné d'une effluve lumineuse, il est vraisemblable, que les radiations ionisantes émises sont, au moins en partie, des rayons de décharge ».

Photographie avec écran de papier noir. — Pour protéger la plaque contre l'action directe des effluves lumineuses on peut l'envelopper dans un papier noir comme l'a déjà fait M. G. Reboul (2). Avec des papiers d'origines diverses, j'ai toujours obtenu des résultats identiques. Dans ces expériences, la différence de potentiel entre les électrodes est 1 800 volts pour que le rayonnement soit assez intense ; les poses ont duré 5 heures.

Parmi les photographies faites avec des caches divers, deux épreuves positives sont représentées par la figure 26. Sur la bande horizontale au milieu de la figure servant de légende, la plaque est schématisée par un large trait blanc, le papier noir de protection par un trait ponctué, la cellophane par un trait blanc continu et enfin l'aluminium par un trait blanc enlevé.

La première gravure qui représente une croix a été obtenue en plaçant trois épaisseurs de papier noir entre la plaque et la cathode. Le cache est formé d'une bande de cellophane constituant la petite branche de la croix et d'une bande plus étroite d'aluminium formant la grande branche. L'épaisseur de la cellophane (0,02 mm.) est double de celle de l'aluminium (0,01 mm.). Sous l'aluminium, l'impression photographique paraît moins intense que sous la cellophane. Cette dernière est directement au contact de la face sensible de la plaque, tandis que l'aluminium ne touche la partie sensible qu'en dehors du croisement sur la cellophane. Une observation plus attentive permet de voir deux traits bordant la cellophane par-dessous la bande d'aluminium, dans la fissure créée par





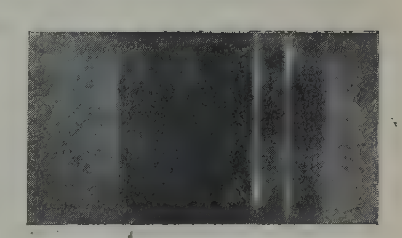


Fig. 26.

la dénivellation entre les deux. La plaque a donc été impressionnée sous l'aluminium, le long de la ligne où le contact aluminium-couche sensible n'était pas assuré. Il semble même que ce trait observé sous l'aluminium se prolonge sur toute la frontière de la cellophane, comme si une irradiation en bordure immédiate de celle-ci était venue impressionner la plaque

Pour rechercher l'absorption par la cellophane, j'ai disposé entre la couche sensible de la plaque et le papier noir de protection trois bandes identiques de cellophane décalées latéralement « en escalier » ; la partie inférieure de la figure 26 reproduit un positif ainsi obtenu avec une seule épaisseur de papier noir où se sont produits des trous donnant des taches blanches sur le cliché (fig. 26). Sous la partie gauche du cache dont l'épaisseur est variable, la teinte reste uniforme ; l'épaisseur n'intervient donc pas, il ne saurait être question d'absorption au sens optique du mot. Mais par contre, sous la partie droite du cache on voit sur le positif deux lignes blanches qui marquent les étroites fissures entre la plaque et les feuilles supérieures de cellophane. Suivant ces droites, il y a eu encore impression photographique, sous la cellophane cette fois. On remarque aussi que la frontière du cache de cellophane est encore soulignée d'un trait blanc.

Comment interpréter ces résultats ? — Il paraît peu vraisemblable qu'un rayonnement aussi absorbable que celui étudié à la chambre d'ionisation puisse traverser le papier noir, surtout en triple épaisseur. La plaque photographique ne doit pas être impressionnée directement par le rayonnement.

L'expérience a montré (Isag, Bulinkin : *Phil. Mag.*, 1931) qu'il se produit dans le voisinage de la cellule des gaz exerçant une action sur la plaque photographique. M. G. Reboul a montré que ces gaz peuvent être amenés assez loin de la cellule et qu'ils continuent à impressionner la plaque. La diffusion de ces gaz permet d'expliquer les apparences photographiques indiquées plus haut.

Remarque. — Cette existence de gaz radioactivés, produits au voisinage de la cellule explique le fait signalé par M. G. Reboul et que j'ai pu reproduire avec la craie, à savoir que le papier qui vient de subir l'action du rayonnement ionisant conserve pendant plusieurs jours la curieuse propriété d'impressionner seule la plaque photographique en donnant, en plus pâle, et avec les mêmes caches, des clichés analogues à ceux décrits précédemment.

Ceci explique le fait suivant qui m'a surpris au début de cette étude photographique : j'utilisais plusieurs fois de suite le même papier noir pour envelopper des clichés successifs, tandis que le premier était normal avec une pose de 7 heures, les suivants avaient avec la même pose les caractères de l'inversion photographique. Les gaz radioactivés sous l'effet du rayonnement étant adsorbés par le papier peuvent expliquer cet apparent excès de pose.

CONCLUSION

Polarisation permanente. — La craie provenant d'une carrière peu profonde a une polarisation permanente, mise en évidence par un courant spontané et imputable à des impuretés (oxydes d'azote) de répartition hétérogène, qui auraient été amenées dans la roche par les eaux d'infiltration.

La craie extraite d'une carrière profonde, à l'abri des souillures des eaux superficielles, n'a pas cette polarisation ; sa résistivité électrique est environ mille fois plus grande que celle de la précédente ; elle est plus pure et constitue un semi-conducteur normal.

Variations de l'intensité du courant. — La craie « pure » donne la courbe typique des semi-conducteurs représentant les variations de l'intensité du courant en fonction du temps, pourvu que le champ électrique appliqué soit suffisant (une dizaine de volts par centimètre au moins).

Le courant limite étant atteint, si on établit un courant d'inversion, il présente en général un maximum qui se produit au bout d'un temps très court, de l'ordre de quelques secondes, puis l'intensité décroît de façon analogue à celle du courant direct. Le maximum du courant d'inversion dans le compartiment cathodique est plus aplati que celui de l'anodique, et l'intensité du courant maximum est plus grande dans le second cas que dans le premier.

L'intensité du courant limite n'est pas rigoureusement constante, elle continue à décroître très lentement avec le temps, exprimé en semaines par exemple.

L'intensité est aussi une fonction croissante de la différence de potentiel ; il y a d'abord proportionnalité approximative entre ces deux grandeurs jusqu'à des tensions de l'ordre de 400 volts, puis l'intensité croît beaucoup plus vite que la tension.

Enfin, si l'air atmosphérique devient plus humide, la craie devient plus conductrice, sa variation de conductibilité paraissant en retard sur la variation de l'état hygroscopique de l'air.

Répartition des potentiels. — Tandis qu'à l'anode il n'y a pas de chute de potentiel appréciable, celle de la cathode peut dépasser en courant limite 90 o/o de la tension appliquée. La diminution de l'intensité du courant avec le temps est corrélative à l'accroissement de la chute de tension cathodique.

Les observations faites, en cloisonnant la craie en trois sections, anodique, médiane et cathodique par des électrodes intermédiaires, conduisent à admettre que le courant est transporté par les ions CO_3^{--}. La craie, conglomérat de microcristaux, se range parmi les semi-conducteurs

électrolytiques à réseau ionique dans lesquels le courant est transporté par des ions tous de même signe (CO_3^{--}).

Mobilité des ions. — La théorie de J. L. Eck (9) et celle de A. Gemant (13), partant d'hypothèses différentes, conduisent pratiquement à des relations équivalentes pour le calcul de la somme des mobilités ioniques moyennes au début du passage du courant. La substitution de la relation des conductibilités à celle des intensités permet de déterminer les mobilités ioniques pendant toute la durée du passage du courant. La somme des mobilités initiales, très grande, atteint 60 à 80 microns par seconde dans un champ d'un volt par centimètre, ce qui fait présumer que des électrons et des ions rapides (OH^- et H^+) doivent participer au transport du courant pendant les premiers instants. Cette mobilité décroît en effet très rapidement, ces transporteurs rapides de charge devant s'éliminer progressivement, ce qui réalise une épuration du semi-conducteur. Il en résulte aussi une évolution structurale de la craie qui rend impossible une détermination unique et précise de la mobilité des ions CO_3^{--}.

Les valeurs moyennes de la somme des mobilités apparentes décroissent d'un maximum initial m'_0, de l'ordre de 60 microns par seconde, à une valeur finale de m'_∞, sensiblement constante, de l'ordre d'un micron par seconde. L'intervalle entre ces deux limites s'accroît lentement d'une mesure à la suivante pour un même échantillon. La limite finale, inférieure à un micron par seconde et par volt-centimètre, doit être la mobilité moyenne apparente des ions propres de la craie.

Effet de soupape. — Un pouvoir rectifiant notable apparaît entre électrodes symétriques lorsque la craie a été préalablement soumise à l'action d'un courant continu qui crée à la cathode une barrière de potentiel. Le courant redressé est de sens inverse à celui du courant continu de formation ; mais cet effet redresseur s'efface progressivement avec le temps par suite de la diffusion des ions qui abaisse la barrière de potentiel.

On obtient aussi un redressement stable, mais très faible avec une craie naturelle, en utilisant des électrodes dissymétriques. Entre plaque et pointe par exemple, la résistance de la craie est la moins grande quand la pointe est au potentiel le plus élevé.

Emission d'un rayonnement. — Lorsque la cathode est constituée par une grille, elle émet dans son voisinage un rayonnement très absorbable par l'air ; ce rayonnement est complexe et son intensité totale croît avec l'intensité du courant électrique qui traverse la craie.

Son émission présente un seuil vers 400 volts, puis l'intensité du rayonnement devient une fonction très rapidement croissante de la tension appliquée à la craie, jusque vers 4 000 volts, limite de mes mesures. Ce rayonnement est lié à l'existence de la chute de potentiel cathodique ; il croît avec elle et disparaît en même temps qu'elle.

L'absorption de ce rayonnement par des lames minces de celluloïd

permet, en utilisant la courbe expérimentale d'Holweck (17), de situer dans le domaine des rayons X très mous les radiations émises ; leur longueur d'onde moyenne est de l'ordre d'une centaine d'angströms.

Ce rayonnement, très absorbable, ne saurait traverser le papier noir qui enveloppe une plaque photographique placée contre la cathode émettrice ; dans ces conditions cependant la plaque est impressionnée. Les caractères particuliers des photographies obtenues, notamment avec des caches de cellophane, font penser que ce voile photographique doit être attribué à des gaz radioactivés qui prennent naissance au voisinage de la cathode émettrice.

(Travail effectué au Laboratoire de Physique de la Faculté des Sciences de Montpellier sous la direction de M. le Prof. G. REBOUL.*)*

BIBLIOGRAPHIE

(1) G. REBOUL. — *C. R.*, 1920, 1 502 ; *C. R.*, 1921, **210**, 1 162 ; *Journal de Phys.*, 1922, **3**, 20 et 341 ; *Journal de Phys.*, **7**, 1926, 275.
(2) G. REBOUL. — *Journal de Phys.*, 1931, **2**, 86.
(3) E. BODIN. — *Thèse Paris*, 1926.
(4) G. DÉCHÈNE. — *Thèse Paris*, 1934 ; *C. R.*, 1934, 266.
(5) G. DÉCHÈNE. — *Journal. de Phys.*, 1939, **10**, 124 et 195.
(6) G. JAFFÉ. — *Ann. der Phys.*, 1933, H. 2 et 3.
(7) G. DÉCHÈNE. — *Journal de Phys.*, 1936, **7**, 533.
(8) LAFOND. — *Thèse Montpellier*, 1930.
(9) J. L. ECK. — *Thèse Montpellier*, 1944.
(10) A. F. JOFFÉ. — *Conductibilité électrique des isolants et des conducteurs* (Actualités Hermann n° 87).
(11) E. DARMOIS. — *Leçons sur la conductibilité des électrolytes*, 1927-1928, Vuibert éd.
(12) A. F. JOFFÉ. — *Semi-conducteurs électroniques* (Actualités Hermann n° 201).
(13) A. GEMANT. — *Physical Rewiew*, 1940, **58**, 904.
(14) X... — *Revue Pétrolifère*, 1935, n° 660, 1 573 (numéro résumant les travaux du groupe Schlumberger).
(15) SCHOTTKY et DEUTSCHMANN. — *Physik. Zeit.*, 1929, **30**, 839.
(16) B. SERIN. — *Physical Rewiew*, 1946, **69**, 357.
(17) F. HOLWECK. — *De la lumière aux rayons X* (Conférence — Rapport à la Société française de Physique, 68).
(18) F. PERRIER. — *Thèse Paris*, 1939.

L'ANISOTROPIE MOLÉCULAIRE DU POUVOIR ROTATOIRE NATUREL : ÉTUDE THÉORIQUE ET EXPÉRIMENTALE

Par MAURICE LEVY
Attaché de Recherches au C. N. R. S.

TROISIÈME PARTIE

DISCUSSION THÉORIQUE DES RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

SOMMAIRE. — Ce mémoire constitue la troisième partie d'un travail dont les deux premières parties ont paru précédemment (1). On y reprend la discussion des trois groupes de phénomènes exposés dans la deuxième partie, en apportant aux théories générales, exposées aux chapitres I et II, les modifications nécessitées par la structure particulière des milieux considérés, l'influence des molécules voisines et, enfin, les actions de déformation qui se superposent à l'action d'orientation du champ appliqué.

1° On calcule d'abord, sur la base de la théorie de Oseen, le pouvoir rotatoire des milieux cholestériques; puis, la valeur du champ électrique interne produit par les molécules voisines de celle que l'on considère. Enfin, on calcule la variation de la rotation naturelle, en tenant compte de l'action simultanée du champ magnétique appliqué et du champ électrique interne. Les formules théoriques ainsi obtenues rendent compte de façon très satisfaisante des résultats expérimentaux.

2° En ce qui concerne le sulfate de nickel hexahydraté, on prend pour point de départ la théorie de la décomposition par le champ électrique

(1) Voir *Annales de Physique*, 12e série t. 5, Mars-Avril 1950, pp. 153 à 256.

cristallin du niveau $3f$ de l'atome de Ni, établie par MM. Penney et Schlapp. On calcule la part du champ cristallin dans la variation de la rotation naturelle sous l'action du champ magnétique, et l'on tient compte des actions de déformation qui expliquent l'existence d'un extremum de l'effet observé. Cette interprétation théorique permet de montrer la validité des formules générales établies dans la première partie.

3° Enfin, on montre que les résultats du chapitre V sur l'action du champ électrique sur le pouvoir rotatoire du sel de Seignette peuvent s'interpréter, après quelques modifications, par la théorie et par les formules générales démontrées aux chapitres I et II.

INTRODUCTION

Nous nous sommes contenté, dans la deuxième partie de ce travail, d'exposer les résultats de nos expériences, sans en discuter la signification. Le lecteur qui nous a suivi jusqu'ici n'a pu manquer d'être frappé de la complexité de ces résultats : celle-ci tient, sans doute en partie, au caractère très différent des trois groupes d'expériences que nous avons effectuées. Mais elle tient également au fait que chacun des cas particuliers que nous avons été conduit à considérer est en lui-même complexe ; dans chacun de ces cas, il n'est pas douteux, *a priori*, que différents phénomènes se superposent. Par suite, aucun d'entre eux ne peut se ramener de façon simple, à la théorie générale que nous avons développée dans la première partie.

Avant d'entreprendre une discussion théorique des résultats précédents, nous voudrions, en résumant la marche que nous avons suivie jusqu'ici, nous arrêter quelques instants pour faire le point et pour envisager l'ensemble du travail d'interprétation qui nous reste à accomplir.

La théorie générale de l'anisotropie moléculaire du pouvoir rotatoire que nous avons développée au chapitre premier ne peut trouver d'application que dans les milieux où règne un ordre spontané, c'est-à-dire, essentiellement, les cristaux. Encore faut-il préciser que l'application de la théorie n'est possible pratiquement que si la contribution à la rotation de l'ensemble du cristal est égale à la somme des contributions des molécules prises individuellement (compte tenu de leur orientation par rapport à la direction de propagation de la lumière), c'est-à-dire s'il n'existe pas de pouvoir rotatoire de structure. Il nous a été possible d'appliquer la théorie générale du chapitre premier au cas de l'acide tartrique, dont la structure simple n'introduit

pas de complication insurmontable [1]. On peut dire que cette application, réserve faite des hypothèses dont nous avons dû inévitablement faire état, est la seule preuve *absolument pure* que nous ayons pu obtenir de l'anisotropie *moléculaire* de la rotation naturelle.

En effet, les trois aspects du phénomène électro- et magnéto-optique que nous avons mis en évidence, s'ils traduisent bien chaque fois une modification, sous l'action du champ appliqué, de la rotation naturelle observée, ne peuvent être attribués de façon univoque à l'anisotropie moléculaire du pouvoir rotatoire. S'il est possible de tirer une preuve en faveur de celle-ci, cette preuve ne peut résulter que d'une discrimination théorique des différents phénomènes qui se superposent; elle ne peut être qu'indirecte, et par suite, moins convaincante.

La théorie de l'action d'un champ électrique ou magnétique sur le pouvoir rotatoire, que nous avons développée au chapitre II, ne s'applique qu'au cas idéal des milieux parfaitement isotropes, où les actions mutuelles des molécules peuvent être négligées, c'est-à-dire des gaz. A la rigueur serait-il possible de l'étendre avec une approximation suffisante aux liquides. Mais il ne faut pas songer à l'utiliser telle quelle dans le cas des cristaux ou des cristaux liquides que nous avons étudiés. Des modifications profondes doivent lui être apportées, afin de tenir compte des actions de voisinage des molécules.

Il y a plus : la rotation naturelle des cristaux de sulfate de nickel hexahydraté est due à la structure du milieu, et non à la contribution individuelle de chaque molécule. Il en est de même de la majeure partie du pouvoir rotatoire de l'oléate de cholestéryle mésomorphe. Une théorie du pouvoir rotatoire de structure doit être développée dans l'un et l'autre cas. En ce qui concerne les cristaux de sel de Seignette, qui comprennent quatre molécules par maille, une rotation due à la structure se superpose à celle des molécules de la maille et il paraît à peu près impossible de l'en séparer. Dans ce cas, nous serons obligé de nous contenter d'une théorie phénoménologique dont le caractère restera forcément très formel.

Ce n'est malheureusement pas tout : dans le cas du sulfate de nickel et dans celui du sel de Seignette, il faut inévitablement faire la part des déformations des molécules produites par le champ appliqué, dont on ne connaît d'ailleurs pas grand'chose.

On voit ainsi l'étendue et la complexité du programme d'interprétation théorique qui nous reste à remplir. Cette complexité est telle

[1] Travail à paraître prochainement. Cf. également : *C. R. Acad. Sc.*, 1949, **229**, 419.

que, renonçant à tout souci formel d'unité, nous serons conduit à adopter dans chaque cas l'instrument mathématique qui nous permettra d'atteindre le but de la façon la plus simple. C'est ainsi que la théorie que nous développerons au chapitre VI sera purement classique, tandis que celle du chapitre VII revêtira le caractère partiellement formel de toutes les théories du champ cristallin.

Une indication d'ordre chronologique n'est pas sans intérêt à ce propos : la première partie de ce travail a été, dans ses grandes lignes, faite en premier lieu, avant que les expériences de la deuxième partie aient été entreprises. Par contre, l'interprétation théorique qui va suivre n'a été effectuée qu'après la conclusion complète des expériences, et même après la rédaction des chapitres III, IV, et V qui en rendent compte. Il nous semble qu'ainsi se trouvent mis en évidence les deux aspects essentiels du rôle du théoricien. Celui-ci doit d'abord, par une vue générale du problème, orienter l'expérience et préciser les exigences auxquelles elle doit satisfaire, ainsi que les circonstances favorables qu'il lui est nécessaire de réunir. Puis, l'expérience ayant fourni ses résultats, le théoricien doit renoncer à son rôle directeur pour se faire au contraire le serviteur de l'expérience ; se faisant humble devant les faits, il doit prendre ceux-ci un à un, et les examiner en détail, corriger et améliorer les vues sommaires du début.

CHAPITRE VI

Théorie des propriétés optiques des substances cholestériques et de leur modification par un champ extérieur.

Application à l'oléate de cholestéryle.

I. — Introduction.

Avant d'examiner l'action du champ magnétique sur le pouvoir rotatoire des substances mésomorphes optiquement actives, il est nécessaire d'établir une théorie des propriétés optiques très particulières que possèdent ces substances dans le domaine de températures où elles sont « cholestériques ». Ces propriétés ont été résumées au début du chapitre III (pp. 46-48). Diverses tentatives ont été faites

dans ce sens. Les molécules qui composent les substances cholestériques ont une formation allongée. Appelons « axe de la molécule » la direction d'allongement de la chaîne qu'elles constituent. Pour préciser l'ordre de grandeur des dimensions moléculaires, on peut dire que la longueur de la molécule suivant l'axe, qui se déduit de la distance des plans de Grandjean à l'état smectique, est de l'ordre de 30 à 40 Å, tandis que les dimensions transversales sont de 5 à 10 Å. On admet généralement [70] que, dans l'état cholestérique, la « structure à plans » (p. 47) correspond à un empilement hélicoïdal des molécules. Les axes restent parallèles aux plans qui limitent la préparation, mais leurs directions se déduisent l'une de l'autre par un mouvement hélicoïdal autour d'une normale à ces plans. De plus, il existe à l'intérieur du milieu, des plans de discontinuité, parallèles aux plans limites, dont la distance d se déduit simplement de la valeur de la longueur d'onde réfléchie sélectivement et de celle de l'indice du milieu (p. 47, formule (1)); d varie de 1 000 à 2 000 Å environ.

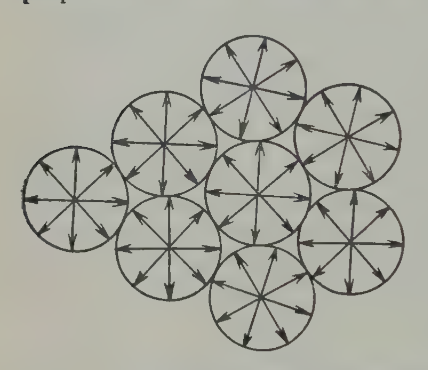


Fig. 41. — Répartition des axes moléculaires en « unités » hélicoïdales.

De façon plus précise, on peut dire que les molécules du milieu sont réparties (fig. 41) en « unités » composées d'empilements hélicoïdaux, disposés comme nous l'avons dit, dont la distance des axes des molécules extrêmes est égale à d. C'est-à-dire qu'à chaque unité correspond un grand nombre de molécules : de 100 à 300 environ. A l'intérieur de chaque strate, les « unités » sont orientées mutuellement de façon absolument quelconque. On comprend ainsi que chacune des strates se comporte, vis-à-vis de la lumière, de façon indépendante des autres, et que, par suite, *tout se passe comme si* les plans qui les séparent étaient de véritables plans de discontinuité, analogues aux plans d'Haüy ou de Grandjean, bien qu'en réalité ces plans ne semblent pas avoir une existence réelle (1). La variation de d avec la température, qui se traduit par une variation de la longueur

(1) Par analogie avec le cas des cristaux, il serait intéressant de savoir si la réflexion sélective de la longueur d'onde λ_0 s'accompagne d'une réflexion sélective de $\frac{\lambda_0}{2}$. Malheureusement, l'expérience se heurte à de multiples difficultés.

d'onde réfléchie sélectivement, peut être due, soit à une augmentation du nombre d'éléments composant chaque unité, soit à une variation du pas de l'hélice formée par celle-ci (1).

Le pouvoir rotatoire anormalement grand que présentent les substances cholestériques est à peu près entièrement dû à l'arrangement structural des molécules. Par suite, il paraît raisonnable, dans une théorie des propriétés optiques de ces substances, de négliger la structure interne de celles-ci. On peut, par exemple, et c'est ce que nous ferons dans la suite, donner à chaque molécule l'anisotropie maximum, c'est-à-dire la réduire à un oscillateur porté par son axe. Les oscillateurs d'une unité sont couplés entre eux par des forces dont la nature devra être précisée. Nous reviendrons sur ce point à III, § 1.

Cependant, même avec ces hypothèses simplificatrices, une théorie du pouvoir rotatoire produit par une « unité », considérée dans son ensemble et comportant plusieurs centaines d'oscillateurs anisotropes couplés entre eux, disposés hélicoïdalement comme il a été dit, devient inextricable. La théorie de Kuhn, qui n'est pas absolument simple, ne fait intervenir que deux oscillateurs rectangulaires. L'introduction d'un troisième complique déjà beaucoup la théorie, à plus forte raison s'il s'agit d'un grand nombre. On peut évidemment songer à ne considérer que le mouvement d'un oscillateur, en tenant compte, de façon globale, de la perturbation produite par les autres oscillateurs de l'unité. On effectue ainsi un calcul formellement analogue à ceux de la théorie monoélectronique de MM. Condon, Altar, Eyring [19]. Mais, ici encore, on se heurte à une difficulté grave : il n'est pas possible de supposer que la perturbation subie par l'oscillateur considéré est purement électrostatique, car, avec cette hypothèse, le pouvoir rotatoire d'une unité hélicoïdale s'annule identiquement. D'autres auteurs [70] sont d'ailleurs parvenus par d'autres voies à la conclusion que les forces intermoléculaires ne peuvent être, dans les substances cholestériques, de nature purement électrostatique.

Force est, par conséquent, de recourir à une théorie macroscopique qui, par sa nature même, ne peut que revêtir un caractère très formel. Une telle théorie existe : elle a été proposée par M. Oseen [70]. Les équations de départ, tout en étant évidemment quelque peu arbitraires, sont assez raisonnables. La théorie possède en outre le grand mérite d'expliquer de façon satisfaisante les propriétés les plus saillantes de la « structure à plans », en particulier la réflexion sélective sans changement de signe dont nous avons parlé (p. 47). C'est sur la base de cette théorie que nous calculerons le pouvoir rotatoire. L'expression de celui-ci nous permettra, par comparaison avec les

(1) Ce point sera précisé dans la suite.

résultats expérimentaux, de tirer des conclusions intéressantes sur la structure de l'état cholestérique et son évolution en fonction de la température.

II. — Etude théorique du pouvoir rotatoire.

1. Résultats généraux de la théorie de M. Oseen. — Les structures mésomorphes sont, d'après M. Oseen, caractérisées par la condition générale d'équilibre suivante :

Soit $\overrightarrow{L}(X_1, X_2, X_3)$ un vecteur unitaire porté par l'axe de la molécule. Considérons l'intégrale étendue à tout le domaine occupé par la substance :

$$(1) \quad \left\{ \begin{aligned} I = \iiint \rho^2 \Big\{ & K_1 \overrightarrow{L} . \operatorname{rot} \overrightarrow{L} + K_{11}(\overrightarrow{L} . \operatorname{rot} \overrightarrow{L})^2 + K_{22}(\operatorname{div} \overrightarrow{L})^2 \\ & + K_{33}[(\overrightarrow{L} \nabla) \overrightarrow{L}]^2 + 2K_{12} \operatorname{div} \overrightarrow{L}(\overrightarrow{L} . \operatorname{rot} \overrightarrow{L}) \Big\} d\omega, \end{aligned} \right.$$

où ρ désigne la densité du milieu, et K_1, K_{11}, K_{12}, etc..., sont des constantes. On doit avoir :

$$(2) \qquad \delta I = 0.$$

La détermination de la structure d'équilibre du milieu se ramène donc à un problème de calcul des variations.

L'expression (1), qui représente l'énergie potentielle du domaine, se déduit de diverses hypothèses sur la nature des forces intermoléculaires. Si celles-ci sont purement électrostatiques, on a identiquement :

$$(3) \qquad K_1 \equiv K_{12} \equiv 0.$$

Si, par contre, on tient compte des forces de nature magnétique, ces coefficients sont différents de zéro. L'expression (1) suppose que la densité du milieu est constante ; lorsque celle-ci varie d'un point à l'autre du domaine, l'expression est plus compliquée. Mais, pour le problème que nous considérons, l'expression (1) est suffisante.

M. Oseen suppose que, dans le cas des substances nématiques et smectiques, les forces intermoléculaires sont électrostatiques, c'est-à-dire que les conditions (2) sont vérifiées. Par contre, pour les substances cholestériques, il pose :

$$(4) \qquad K_{12} = 0, \qquad K_1 \neq 0.$$

Dans ces conditions, l'équation (2) est satisfaisante si l'on prend :

$$(5) \qquad X_1 = \cos \alpha Z, \qquad X_2 = \sin \alpha Z, \qquad Z_3 = 0,$$

c'est-à-dire si la structure possède la forme hélicoïdale que nous avons décrite dans l'introduction.

Nous supposons maintenant que l'ellipsoïde de polarisabilité de chaque molécule est de révolution autour de $\vec{L}$. Dans ces conditions, soient ε_0 et ε_1, les constantes diélectriques principales, suivant deux directions rectangulaires, dont la première est confondue avec $\vec{L}$. Si $\vec{E}$ est le champ électrique porté par l'onde lumineuse, on peut exprimer la polarisation sous la forme :

(6) $$\vec{P} = \varepsilon_0 \vec{L}(\vec{L}.\vec{E}) + \varepsilon_1 \vec{M}(\vec{M}.\vec{E}),$$

où $\vec{M}$ est un vecteur unitaire perpendiculaire à $\vec{L}$ et situé dans le plan $(\vec{L}, \vec{E})$. Si l'on remarque que l'on peut écrire :

(7) $$\vec{E} = \vec{L}(\vec{L}.\vec{E}) + \vec{M}(\vec{M}.\vec{E}),$$

on peut mettre l'équation (6) sous la forme :

(8) $$\vec{P} = \varepsilon_1 \vec{E} + (\varepsilon_0 - \varepsilon_1)\vec{L}(\vec{L}.\vec{E}),$$

et, par suite, on peut considérer la constante diélectrique comme un tenseur dont les composantes s'écrivent :

(9) $$\varepsilon_{jk} = (\varepsilon_0 - \varepsilon_1)X_j X_k + \delta_{jk}\varepsilon_1 \qquad (j, k = 1, 2, 3),$$

avec :

$$\delta_{jk} = 0 \quad \text{si} \quad j \neq k,$$

et :

$$\delta_{jk} = 1 \quad \text{si} \quad j = k.$$

Dans ces conditions, les équations de Maxwell prennent la forme suivante :

(10) $$\begin{cases} \operatorname{rot} \vec{H} = \dfrac{\varepsilon_0 - \varepsilon_1}{c}\left(\vec{L}.\dfrac{\partial \vec{E}}{\partial t}\right)\vec{L} + \dfrac{\varepsilon_1}{c}\dfrac{\partial \vec{E}}{\partial t}, \\ \operatorname{rot} \vec{E} = -\dfrac{1}{c}\dfrac{\partial \vec{H}}{\partial t}. \end{cases}$$

L'examen de ces équations permet à M. Oseen de rendre compte des propriétés de la lumière transmise et réfléchie, et d'expliquer de façon satisfaisante le résultat des expériences de Grandjean. Nous n'entrerons pas ici dans le détail des calculs, pour lequel on pourra se reporter au mémoire original. Les seuls résultats qui nous seront utiles dans la suite sont les suivants :

a) La « zone » de réflexion sélective est définie par la relation :

(11) $$\frac{c\alpha}{\sqrt{\varepsilon_0}} < \omega < \frac{c\alpha}{\sqrt{\varepsilon_1}},$$

où ω est la pulsation de la lumière incidente et c la vitesse de la lumière.

b) L'équation qui définit les indices des ondes circulaires droite et gauche composant la lumière transmise et la lumière réfléchie s'écrit :

(12) $$\Omega^4 - 4a\Omega^2 + 4b = 0,$$

où l'on a posé :

(13) $$\begin{cases} a = \frac{1}{2}\left[\alpha^2 + \frac{\omega^2}{2c^2}(\varepsilon_0 + \varepsilon_1)\right], \\ b = \frac{1}{4}\left[\alpha^2 - \frac{\omega^2}{2c^2}(\varepsilon_0 + \varepsilon_1)\right]^2 - \frac{\omega^4}{16c^4}(\varepsilon_1 - \varepsilon_0)^2. \end{cases}$$

La quantité Ω est reliée à l'indice n par la relation :

(14) $$\Omega = n\frac{\omega}{c}.$$

2. **Expression du pouvoir rotatoire.** — Nous calculerons le pouvoir rotatoire pour des longueurs d'onde situées hors de la zone d'absorption sélective. Posons :

(15) $$\frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_0}{2} = \varepsilon,$$

(16) $$\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_0}{2} = \delta;$$

nous admettons donc la relation :

(17) $$\omega = \frac{2\pi c}{\lambda} < \frac{c\alpha}{\sqrt{\varepsilon}},$$

et par suite :

(18) $$\alpha > \frac{\omega}{c}\sqrt{\varepsilon}.$$

La longeur d'onde réfléchie sélectivement sera définie par la relation [1] :

(19) $$\omega_0 \approx \frac{2\pi c}{\lambda_0} \approx \frac{c\alpha}{\sqrt{\varepsilon}},$$

[1] Disons, une fois pour toutes, que nous ne fixerons, dans ce qui suit, que des valeurs numériques approximatives, et seulement pour en indiquer l'ordre de grandeur.

et par suite :

$$\lambda_0 \approx \frac{2\pi\sqrt{\varepsilon}}{\alpha}. \tag{20}$$

Nous supposerons également que δ est petit devant ε.

L'angle α est infini à l'état liquide : ceci correspond au fait que les orientations des axes moléculaires (définies par (5)) sont alors indéterminées. Dès l'apparition de la phase cholestérique, α diminue et la longueur d'onde réfléchie sélectivement part de l'extrême ultraviolet pour se rapprocher du visible. Le pouvoir rotatoire de structure devient sensible alors que λ_0 est encore situé loin dans l'ultra-violet. Un simple examen de la figure 8, p. 52, montre qu'il en est bien ainsi : pour la température $\theta = 41°$, c'est-à-dire 1° au-dessous du point d'apparition de la phase optiquement active, il est visible que la longueur d'onde caractéristique est encore située dans l'ultra-violet.

De façon plus précise, représentons, en fonction de la longueur d'onde, le pouvoir rotatoire naturel ρ_n en degrés par millimètre par une expression de la forme :

$$\rho_n = \frac{A}{\lambda^2 - \lambda_0^2}. \tag{21}$$

Le tableau suivant fournit les valeurs de λ_0 et de A déterminées, pour diverses valeurs de θ, à partir des courbes de dispersion rotatoire que nous avons mesurées, et dont certaines sont représentées sur la figure 8.

TABLEAU IX

θ	A	λ_0 μ
41°	0,25	0,2·6
40°	1,17	0,410
38°5	1,42	0,436
37°5	1,63	0,443

Corrélativement à la variation de α en fonction de θ, on observe une variation de la longueur caractéristique d des unités hélicoïdales.

En effet, celle-ci est liée à λ_0 par la relation :

$$\lambda_0 \approx 2\sqrt{\varepsilon}\, d, \tag{22}$$

et par suite, si l'on tient compte de (20) :

$$d \approx \frac{\pi}{\alpha}. \tag{23}$$

Cette équation montre que les unités hélicoïdales sont telles que l'angle que font entre eux les axes moléculaires extrêmes est égal à π. Le pas de l'hélice est donc égal à $2d$. Donnons encore quelques renseignements sur le domaine de variation de α : nous supposons que le rapport $\frac{d}{n}$, qui fixe la dimension transversale de la molécule, est une constante ; la valeur de ce rapport qui s'accorde le mieux avec les données que nous possédons sur le pouvoir rotatoire est :

(24) $$\frac{d}{n} \approx 9 \text{ Å} = 0{,}9 . 10^{-7} \text{ cm}.$$

n est le nombre d'intervalles entre les axes moléculaires d'une unité hélicoïdale. Le nombre de molécules d'une unité est donc égal à $n+1$. La valeur minimum de n (désignons-la par n_0) est l'unité ; il lui correspond une valeur de α égale à :

(25) $$\alpha_0 \approx 3{,}1 . 10^7.$$

Il n'y a pas de sens, du point de vue physique, à envisager des valeurs de α supérieures à celles-ci. Lorsque α décroît, il se produit un recrutement progressif des molécules de l'unité : les molécules s'assemblent en amas hélicoïdaux de plus en plus gros. Quand la longueur d'onde sélective est située dans le visible, les unités comportent, comme nous l'avons dit, plusieurs centaines de molécules. En ce qui concerne l'oléate de cholestéryle, si l'on admet une valeur de $\sqrt{\varepsilon}$ de l'ordre de 1,5, la valeur minimum de α ($\theta = 37°5$) est :

(26) $$\alpha_1 \approx 2{,}1 . 10^5.$$

Il lui correspond une valeur maximum de n :

(27) $$n_1 \approx 140.$$

Ayant ainsi précisé le mode de variation des principales grandeurs que nous avons introduites jusqu'ici, nous calculerons le pouvoir rotatoire à partir de l'équation (12), dont les racines Ω_j définissent les indices de propagation des ondes incidentes et réfléchies. Cette équation peut s'écrire :

(28) $$\Omega^2 = 2a \pm 2\sqrt{\Delta},$$

avec :

(29) $$\Delta = a^2 - b = \frac{\omega^2}{c^2}\left[4\alpha^2\varepsilon + \frac{\omega^2\delta^2}{c^2}\right],$$

compte tenu de (13), (15) et (16).

Puisque δ est petit devant ε, et α bien supérieur à $\frac{\omega}{c}\sqrt{\varepsilon}$, nous pouvons écrire :

(30) $$\sqrt{\Delta} = \frac{\alpha\omega\sqrt{\varepsilon}}{c}\left(1 + \frac{\omega^2\delta^2}{8c^2\alpha^2\varepsilon}\right),$$

et par suite :

$$\Omega^2 = \left(\alpha \pm \frac{\omega}{c}\sqrt{\varepsilon}\right)^2 \pm \frac{1}{4}\,\frac{\omega^3\delta^2}{c^3\alpha\sqrt{\varepsilon}}. \tag{31}$$

Seules, les valeurs positives de Ω (correspondant à la lumière transmise) nous intéressent ici. Il vient :

$$\left\{\begin{aligned} \Omega_1 &= \alpha + \frac{\omega}{c}\sqrt{\varepsilon} + \frac{1}{8}\cdot\frac{\omega^3\delta^2}{c^3\alpha\sqrt{\varepsilon}}\cdot\frac{1}{\alpha + \frac{\omega}{c}\sqrt{\varepsilon}}, \\ \Omega_2 &= \alpha - \frac{\omega}{c}\sqrt{\varepsilon} - \frac{1}{8}\,\frac{\omega^3\delta^2}{c^3\alpha\sqrt{\varepsilon}}\cdot\frac{1}{\alpha - \frac{\omega}{c}\sqrt{\varepsilon}}. \end{aligned}\right. \tag{32}$$

Le pouvoir rotatoire, exprimé en radians par centimètre, s'écrit :

$$\rho = \frac{\pi}{\lambda}(n_1 - n_2) = \frac{1}{2}(\Omega_1 - \Omega_2). \tag{33}$$

Si on l'exprime, comme nous l'avons fait au chapitre III, en degrés par millimètre, et si l'on tient compte de (32) en négligeant la partie du pouvoir rotatoire indépendante de α, la rotation a pour valeur :

$$\rho = \frac{9}{8\pi}\cdot\frac{\omega^3\delta^2}{c^3\alpha\sqrt{\varepsilon}}\left[\frac{1}{\alpha + \frac{\omega}{c}\sqrt{\varepsilon}} + \frac{1}{\alpha - \frac{\omega}{c}\sqrt{\varepsilon}}\right], \tag{34}$$

et par conséquent :

$$\rho = \frac{9}{4\pi}\cdot\frac{\omega^3\delta^2}{c^3\sqrt{\varepsilon}}\cdot\frac{1}{\alpha^2 - \frac{\omega^2}{c^2}\varepsilon}. \tag{35}$$

Cette relation peut également s'écrire, compte tenu de (20) :

$$\rho = \frac{9\delta^2}{2\lambda}\cdot\frac{\lambda_0^2}{\varepsilon\sqrt{\varepsilon}}\cdot\frac{1}{\lambda^2 - \lambda_0^2}. \tag{36}$$

On voit que l'équation (36) diffère de (21) par le facteur $\frac{1}{\lambda}$ qui y figure. On a en effet :

$$A = \frac{9\delta^2}{2\lambda}\cdot\frac{\lambda_0^2}{\varepsilon\sqrt{\varepsilon}}, \tag{37}$$

qui prouve que A n'est pas une constante dans toute l'étendue du spectre. En fait, A varie peu dans le visible, et il est possible, en

adoptant une valeur moyenne de $\frac{1}{\lambda}$ [1] et en utilisant les valeurs de A et λ_0 du tableau IX, de déterminer, aux différentes températures, le rapport $\frac{\delta^2}{\varepsilon\sqrt{\varepsilon}}$.

TABLEAU X

θ	$(\delta^2/\varepsilon\sqrt{\varepsilon})10^4$
41°	0,99
40°	0,85
38°5	0,92
37°5	1,00

On voit que $\delta^2/\varepsilon\sqrt{\varepsilon}$ reste à peu près constant quand θ varie. Nous adopterons la valeur moyenne :

$$\frac{\delta^2}{\varepsilon\sqrt{\varepsilon}} \approx 0{,}92.10^{-4}, \tag{38}$$

et, par suite (en supposant $\sqrt{\varepsilon} \approx 1{,}5$) :

$$\left|\frac{\delta}{\varepsilon}\right| \approx 0{,}0078. \tag{39}$$

Pour terminer, nous avons tracé sur la figure 42 (courbe I), en coordonnées logarithmiques la variation de α avec θ, que l'on peut déduire, en utilisant l'équation (34), de la variation de ρ en fonction

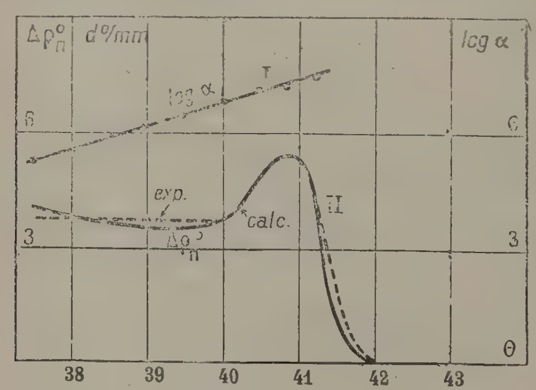


Fig. 42. — Variation de log α (courbe I) et de $\Delta\rho_n^0$ (éq. 83) (courbe II) en fonction de la température (La courbe en pointillés est la courbe expérimentale de la figure 14).

[1] Nous avons adopté celle qui correspond à $\lambda = 546$ mμ, afin de ne commettre aucune erreur sur les constantes relatives à la raie verte du mercure, avec laquelle ont été exécutées nos mesures en champ magnétique.

de θ représentée sur la figure 6, page 204. Les points marqués sont ceux qui correspondent aux valeurs de λ_0 déterminées indépendamment à partir des courbes de dispersion rotatoire. On voit que les résultats sont concordants dans l'ensemble.

III. — Etude du champ moléculaire.

1. Nature des forces intermoléculaires dans les structures mésomorphes. — Nous avons indiqué plus haut qu'il paraît peu vraisemblable que des forces purement électrostatiques puissent donner naissance à des structures douées de pouvoir rotatoire. M. Oseen envisage la possibilité de forces d'origine magnétique, sans en préciser la nature. Celle-ci est d'ailleurs bien difficile à déterminer.

On sait que les substances mésomorphes sont toutes diamagnétiques. Depuis l'étude des substances nématiques et smectiques par M. Foëx [26], on sait que les propriétés magnétiques spéciales de ces substances sont dues à une forte anisotropie magnétique, jointe à une orientation spontanée des axes moléculaires. Ceci fait de ces substances, si l'analogie n'est pas trop hardie, les correspondants diamagnétiques des substances ferromagnétiques. Cette analogie reste cependant mystérieuse, car les molécules ferromagnétiques possèdent des moments magnétiques permanents, et l'existence de domaines élémentaires spontanément orientés peut s'expliquer par l'action de forces magnéto-statiques, ce qui n'est pas le cas pour les substances mésomorphes.

Nous serions tenté de formuler l'explication suivante : la structure spontanée des substances mésomorphes pourrait être due à une action mutuelle des molécules de nature électrostatique (les substances mésomorphes sont toutes fortement polaires). Cette orientation spontanée permet à l'action du champ magnétique de s'exercer plus facilement.

En ce qui concerne les substances cholestériques, dont l'analogie avec les substances nématiques a été soulignée par M. Friedel (cf. p. 201), et qui, par ailleurs, possèdent, dans beaucoup de cas, une phase smectique coexistant avec la phase cholestérique, on peut admettre que l'explication précédente est valable également. Mais la structure résultant des interactions électrostatiques est différente suivant que les molécules sont dissymétriques ou non. Il reste, cependant, que l'interaction électrostatique des molécules, si elle peut permettre d'expliquer la structure à l'équilibre, est insuffisante pour rendre compte du pouvoir rotatoire.

Nous calculerons donc le champ électrique interne subi par chaque molécule, en raison de l'action de son entourage, et nous montrerons

que le champ ainsi calculé rend compte, effectivement, de la position d'équilibre des axes moléculaires. Nous admettrons ensuite que le pouvoir rotatoire du milieu est celui que nous avons calculé à partir de la théorie de M. Oseen, ce qui revient à supposer que le couplage entre les moments de polarisation des molécules n'est pas purement électrostatique. Nous calculerons, dans ces conditions, la modification du pouvoir rotatoire produite par un champ magnétique agissant sur la structure cholestérique : chaque molécule est soumise simultanément au champ magnétique appliqué et au champ électrique interne qui assure son équilibre. Nous serons ainsi en mesure de comparer les formules théoriques obtenues avec les résultats expérimentaux du chapitre III.

Les substances cholestériques sont à la fois polaires et diamagnétiques. Il est donc à prévoir que l'action d'un champ électrique extérieur sera de nature très différente de celle d'un champ magnétique. Nous comparerons pour terminer les résultats que l'on peut attendre de ces deux types d'actions orientatrices.

2. Calcul du champ électrostatique interne. — Les unités hélicoïdales que nous avons définies à I, § 1 se présentent sous la forme de cylindres, de hauteur d et de diamètre 30 à 40 Å. L'encombrement stérique empêche toute interpénétration des différentes unités [1]. Par suite, dans le calcul du champ électrostatique subi par une molécule incluse dans une unité déterminée, on peut, avec une bonne approximation, négliger l'action des molécules appartenant aux autres unités.

Nous supposons que chaque molécule possède un moment permanant $\vec{\mu}$ porté par l'axe moléculaire $\vec{L}$. L'enroulement hélicoïdal des axes est caractérisé par l'angle α introduit page 202 : l'angle que fait l'axe moléculaire situé à la profondeur z avec une origine convenablement choisie est αz. Le champ produit par l'élément d'ordre q, situé en z, au point z_0 correspondant à l'élément d'ordre p a pour expression :

$$\vec{e}_{pq} = \mu \frac{\vec{r}_{pq}}{r_{pq}^5}(\vec{r}_{pq} \cdot \vec{L}_q) - \frac{\mu \vec{L}_q}{r_{pq}^3}, \tag{40}$$

où $\vec{r}_{pq}$ est le rayon vecteur qui joint les deux éléments.

Dans le cas présent on a :

$$\vec{r}_{pq} \cdot \vec{L}_q = 0, \tag{41}$$

[1] Il est possible de réaliser un modèle de structure cholestérique en construisant des « unités » au moyen de bâtonnets enfilés hélicoïdalement sur des épingles, et en les jetant à la surface de l'eau. On constate que ces unités tendent à se disposer côte à côte, sans aucune interpénétration (fig. 41, p. 314).

et :

(42) $$r_{pq} = |p - q| \frac{d}{n},$$

où n est le nombre d'intervalles entre les éléments de l'unité. On a également :

(43) $$\overrightarrow{L_q} = \left(\cos \frac{\alpha d}{n} q\right) \vec{u} + \left(\sin \frac{\alpha d}{n} q\right) \vec{v},$$

où $\vec{u}$ et $\vec{v}$ sont deux vecteurs unitaires portés par Ox et Oy. Posons, pour simplifier :

(44) $$\frac{\alpha d}{n} = \eta\,;$$

η est une constante liée à l'arrangement structural des molécules. Les composantes, suivant les trois axes, du champ $\vec{e}$ s'écrivent :

(45) $$\begin{cases} e_x = \mu \dfrac{\alpha^3}{\eta^3} \left\{ \displaystyle\sum_{q=0}^{p-1} \frac{\cos q\eta}{(p-q)^3} + \sum_{q=p+1}^{n} \frac{\cos q\eta}{(q-p)^3} \right\}, \\ e_y = \mu \dfrac{\alpha^3}{\eta^3} \left\{ \displaystyle\sum_{q=0}^{p-1} \frac{\sin q\eta}{(p-q)^3} + \sum_{q=p+1}^{n} \frac{\sin q\eta}{(q-p)^3} \right\}, \\ e_z = 0. \end{cases}$$

Nous calculerons, pour simplifier, $e_x + ie_y$:

(46) $$e_x + ie_y = \frac{\mu\alpha^3}{\eta^3} \left\{ \sum_{q=0}^{p-1} \frac{e^{iq\eta}}{(p-q)^3} + \sum_{q=p+1}^{n} \frac{e^{iq\eta}}{(q-p)^3} \right\}.$$

Posons dans la première somme :

$$q = p - \nu,$$

et dans la seconde :

$$q = p + \nu.$$

Il vient :

(47) $$e_x + ie_y = \frac{\mu\alpha^3}{\eta^3} e^{ip\eta} \left\{ \sum_{\nu=1}^{p} \frac{e^{-i\nu\eta}}{\nu^3} + \sum_{\nu=1}^{n-p} \frac{e^{i\nu\eta}}{\nu^3} \right\}.$$

Les sommes situées entre accolades décroissent très vite avec ν; si p ou $n - p$ sont supérieurs ou égaux à 5 environ, c'est-à-dire si on élimine les molécules situées au voisinage immédiat des plans limites (sur lesquelles, d'ailleurs, des actions indéterminées dues aux parois viennent s'ajouter), on peut écrire avec une bonne approximation :

(48) $$e_x + ie_y = 2 \frac{\mu\alpha^3}{\eta^3} e^{ip\eta} \sum_{\nu=1}^{+\infty} \frac{\cos \nu\eta}{\nu^3}.$$

On voit, par conséquent, que le champ agissant sur l'élément d'ordre p *est porté par l'axe de cet élément*, ce qui démontre que la structure considérée est en équilibre. La valeur absolue du champ $\vec{e}$ peut s'écrire :

$$(49)\qquad e = 2\mu \frac{\alpha^3}{r_1^3}\varphi(\eta) = 2\mu \frac{\eta^3}{d^3}\varphi(\eta),$$

où l'on a posé :

$$(50)\qquad \varphi(\eta) = \sum_{\nu=1}^{+\infty} \frac{\cos \nu\eta}{\nu^3}.$$

3. Calcul de $\varphi(\eta)$. — $\varphi(\eta)$ est une série de Fourier dont il n'est pas facile de calculer directement la somme. Nous en obtiendrons un développement en série suivant les puissances de η qui, d'ailleurs, converge rapidement.

La méthode que nous utiliserons consiste à intégrer trois fois la somme :

$$(51)\qquad S_1(\eta) = \sum_{\nu=1}^{+\infty} \sin \nu\eta.$$

On a, en effet :

$$(52)\qquad S_2(\eta) = \int_{\frac{\pi}{2}}^{\eta} S_1(\eta)d\eta + k_2 = -\sum_{\nu=1}^{+\infty} \frac{\cos \nu\eta}{\nu},$$

$$(53)\qquad S_3(\eta) = \int_0^{\eta} S_2(\eta)d\eta = -\sum_{\nu=1}^{+\infty} \frac{\sin \nu\eta}{\nu^2},$$

$$(54)\qquad S_4(\eta) = \int_0^{\eta} S_3(\eta)d\eta + k_4 = \varphi(\eta).$$

où nous avons posé :

$$(55)\qquad k_2 = \frac{1}{2} - \frac{1}{4} + \frac{1}{6} \dots = \frac{1}{2} \operatorname{Log} 2,$$

et :

$$(56)\qquad k_4 = 1 + \frac{1}{2^3} + \frac{1}{3^3} + \dots = \zeta(3) = 1{,}20210,$$

ζ étant la fonction de Riemann.

Pour calculer S_1, nous évaluerons d'abord la somme :

$$(57)\qquad \Sigma_1(\eta) = \sum_{\nu=1}^{+\infty} e^{i\nu\eta} = \frac{e^{i\eta}}{1 - e^{i\eta}}.$$

Par suite :

(58) $$S_1(\eta) = \mathcal{I}m\left\{\Sigma_1(\eta)\right\} = \frac{\sin\eta}{2(1-\cos\eta)}.$$

Il vient ensuite :

(59) $$S_2(\eta) = \frac{1}{2}\operatorname{Log}(1-\cos\eta) + \frac{1}{2}\operatorname{Log} 2 = \operatorname{Log} 2 \sin\frac{\eta}{2}.$$

On a, d'ailleurs :

(60) $$\sin\frac{\eta}{2} = \frac{\eta}{2}\left(1 - \frac{\eta^2}{24} + \frac{\eta^4}{1\,920} - \frac{\eta^6}{322\,560} + \dots\right).$$

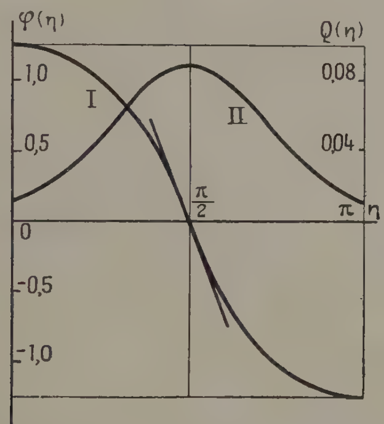


Fig. 43. — Les fonctions $\varphi(\eta)$ (éq. 63) et $Q(\eta)$ (éq. 82).

Par conséquent :

(61) $$S_2(\eta) = \operatorname{Log}\eta - \frac{\eta^2}{24} - \frac{\eta^4}{2\,880} - \frac{\eta^6}{181\,440} - \dots$$

On peut écrire maintenant :

(62) $$S_3(\eta) = \eta\operatorname{Log}\eta - \eta - \frac{\eta^3}{72} - \frac{\eta^5}{14\,400} - \frac{\eta^7}{1\,270\,080} - \dots$$

Nous obtenons enfin :

(63) $$\varphi(\eta) = 1{,}20210 + \frac{\eta^2}{2}\operatorname{Log}\eta - \frac{3\eta^2}{4} - \frac{\eta^4}{288} - \frac{\eta^6}{86\,400} - \frac{\eta^8}{10\,160\,640} - \dots$$

La variation de $\varphi(\eta)$ lorsque η varie de 0 à π est représentée sur la figure 43 (courbe I). La tangente au point d'inflexion, pour $\eta = \frac{\pi}{2}$, a pour pente :

$$-\zeta(2) = -1{,}645.$$

IV. — Action du champ magnétique sur le pouvoir rotatoire.

Nous supposons que, sous l'action du champ magnétique, l'axe $\vec{L}$ d'une molécule tend à prendre une position différente de celle qu'il occupe en l'absence de champ. Nous appelons k_0 et k_1 les perméabilités magnétiques de la molécule suivant deux directions respectivement parallèles et perpendiculaires à $\vec{L}$. Le champ extérieur induit dans la molécule un moment magnétique dont les composantes, rapportées à un trièdre $Ox'y'z'$, dont Oz' est confondu avec Oz et Ox' est dirigé suivant $\vec{L}$, ont pour valeur :

$$(64) \qquad \begin{cases} m_{x'} = k_0 H, \\ m_{y'} = k_1 H, \\ m_{z'} = k_1 H. \end{cases}$$

Ce moment s'oriente à son tour sous l'action du champ, compte tenu de la force de rappel qu'exerce, sur le moment électrique permanent $\vec{\mu}$, le champ électrique interne que nous avons calculé plus haut.

A. — Action d'un champ longitudinal

1. Formules générales. — Le champ magnétique, qui est, dans ce cas, parallèle à l'axe hélicoïdal des unités, exerce son action de la même façon sur chacune des molécules d'une même unité, puisque leur orientation par rapport au champ ne dépend pas de leur profondeur. Une exception doit être faite pour les molécules situées au voisinage immédiat des parois (5 molécules environ, soit une couche d'environ 45 Å) ; mais nous les négligerons. Les composantes de l'axe $\vec{L}$ s'écriront, au lieu de (5) :

$$(65) \qquad \begin{cases} X_1 = \sin\theta \cos(\alpha z + \varphi), \\ X_2 = \sin\theta \sin(\alpha z + \varphi), \\ X_3 = \cos\theta. \end{cases}$$

θ et φ sont les angles qui fixent la position de $\vec{L}$ dans le trièdre $Ox'y'z'$. Remarquons que l'on peut négliger, dans tout ce qui suit, l'angle φ, car cet angle ne dépendant pas de z, on peut l'éliminer par un choix convenable du trièdre $Oxyz$. Dans ces conditions, les équations (9), qui définissent les composantes du tenseur constante diélectrique s'écrivent :

$$(66) \qquad \varepsilon_{jk} = (\varepsilon_0 - \varepsilon_1) \sin^2\theta X_j X_k + \delta_{jk}\varepsilon_1.$$

Il faut porter ces valeurs dans les équations de Maxwell, et résoudre celles-ci, en supposant, comme d'habitude, que les solutions sont des fonctions sinusoïdales de la phase. Le calcul est assez long, et nous n'en donnerons que le résultat. La variation du pouvoir rotatoire sous l'action du champ (calculée en supposant, comme à la p. 320, que $\frac{\delta}{\varepsilon}$ est petit), a pour expression :

$$\Delta\rho = -\frac{9}{16\pi}\frac{\omega^3}{c^3}\frac{\alpha^3\delta^3}{\varepsilon\sqrt{\varepsilon}}\cdot\frac{1}{\left(\alpha^2-\frac{\omega^2}{c}\varepsilon\right)^2}\overline{\cos^2\theta}, \tag{67}$$

et, par conséquent, en tenant compte de (35) :

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} = -\frac{1}{4}\frac{\alpha^3\delta}{\varepsilon}\cdot\frac{1}{\alpha^2-\frac{\omega^2}{c^2}\varepsilon}.\overline{\cos^2\theta}. \tag{68}$$

Il nous reste à calculer $\overline{\cos^2\theta}$.

2. Calcul de $\overline{\cos^2\theta}$. — Avec les notations que nous avons adoptées, l'énergie de la molécule soumise à l'action simultanée du champ appliqué $\overrightarrow{H_0}$ et du champ électrique interne $\overrightarrow{e}$ s'exprime par la relation :

$$\mathcal{E} = -(k_0\cos^2\theta + k_1\sin^2\theta)H_0^2 + \mu e\sin\theta\cos\varphi, \tag{69}$$

et, par suite, si nous posons :

$$a = \frac{(k_0-k_1)H_0^2}{kT}, \tag{70}$$

et :

$$b = \frac{\mu e}{kT}, \tag{71}$$

il nous est possible d'écrire :

$$\overline{\cos^2\theta} = \frac{\int_{\theta=0}^{\pi}\int_{\varphi=0}^{2\pi}\cos^2\theta e^{a\cos^2\theta - b\sin\theta\cos\varphi}\sin\theta d\theta d\varphi}{\int_{\theta=0}^{\pi}\int_{\varphi=0}^{2\pi}e^{a\cos^2\theta - b\sin\theta\cos\varphi}\sin\theta d\theta d\varphi}. \tag{72}$$

Développons l'exponentielle en série, suivant les puissances de a, en nous limitant aux deux premiers termes ; il vient :

$$\overline{\cos^2\theta} = \frac{I_2(b)+aI_4(b)}{I_0(b)+aI_2(b)} \approx \frac{1}{I_0(b)}\left\{I_2(b) + a\left[I_4(b) - \frac{I_2(b)^2}{I_0(b)}\right]\right\}, \tag{73}$$

où nous avons posé :

$$I_n(b) = \int_{\theta=0}^{\pi}\int_{\varphi=0}^{2\pi}e^{-b\sin\theta\cos\varphi}\cos^n\theta\sin\theta d\theta d\varphi. \tag{74}$$

Les intégrales doubles $I_n(b)$ sont, quand n est pair, des intégrales de Gegenbauer, du type de Poisson généralisé. Elles se calculent sans difficulté au moyen de la relation [1] :

$$(75) \qquad \int_{\theta=0}^{\pi}\int_{\varphi=0}^{2\pi} e^{iz \sin\theta\cos\varphi} \cos^{2p}\theta \sin\theta d\theta d\varphi = \frac{2\pi\Gamma\left(p+\frac{1}{2}\right)}{\left(\frac{1}{2}z\right)^{p+\frac{1}{2}}} J_{p+\frac{1}{2}}(z),$$

où $J_{p+\frac{1}{2}}(z)$ désigne la fonction de Bessel d'ordre $p+\frac{1}{2}$. Posons :

$$(76) \qquad z = ib,$$

et faisons successivement dans (75) :

$$p = 0,\ 1,\ 2.$$

Il vient :

$$(77) \qquad \begin{cases} I_0(b) = \dfrac{(2\pi)^{\frac{3}{2}}}{(ib)^{\frac{1}{2}}} J_{\frac{1}{2}}(ib), \\ I_2(b) = \dfrac{(2\pi)^{\frac{3}{2}}}{(ib)^{3/2}} J_{\frac{3}{2}}(ib), \\ I_4(b) = \dfrac{3(2\pi)^{\frac{3}{2}}}{(ib)^{5/2}} J_{\frac{5}{2}}(ib). \end{cases}$$

On sait que les fonctions de Bessel d'ordre demi-entier peuvent s'exprimer en termes finis. On a, par exemple :

$$(78) \qquad \begin{cases} J_{\frac{1}{2}}(z) = \sqrt{\dfrac{2}{\pi}}\left(\dfrac{\sin z}{\sqrt{z}}\right), \\ J_{\frac{3}{2}}(z) = \sqrt{\dfrac{2}{\pi}}\left(\dfrac{\sin z}{z^{3/2}} - \dfrac{\cos z}{z^{1/2}}\right), \\ J_{\frac{5}{2}}(z) = \sqrt{\dfrac{2}{\pi}}\left(\dfrac{3\sin z}{z^{5/2}} - \dfrac{3\cos z}{z^{3/2}} - \dfrac{\sin z}{z^{1/2}}\right). \end{cases}$$

Par suite, on peut écrire :

$$(79) \qquad \begin{cases} I_0(b) = 4\pi\dfrac{\operatorname{sh} b}{b}, \\ I_2(b) = \dfrac{4\pi}{b^2}\left(\operatorname{ch} b - \dfrac{\operatorname{sh} b}{b}\right), \\ I_4(b) = \dfrac{12\pi}{b^3}\left(\dfrac{3\operatorname{sh} b}{b^2} - \dfrac{3\operatorname{ch} b}{b} + \operatorname{sh} b\right), \end{cases}$$

[1] Cf. G. N. WATSON : *Bessel Functions*, Cambridge, 1922, 51.

et enfin :

$$\overline{\cos^2 \theta} = P(b) + aQ(b), \tag{80}$$

où l'on a posé :

$$P(b) = \frac{I_2(b)}{I_0(b)} = \frac{1}{b}\left(\coth b - \frac{1}{b}\right), \tag{81}$$

$$Q(b) = \frac{I_4(b)}{I_0(b)} - \left[\frac{I_2(b)}{I_0(b)}\right]^2 = \frac{1}{b^2}\left(3 + \frac{8}{b^2} - \frac{7}{b}\coth b - \coth^2 b\right). \tag{82}$$

Nous avons représenté sur la figure 44, les variations P(b) et de Q(b) en fonction de b (1).

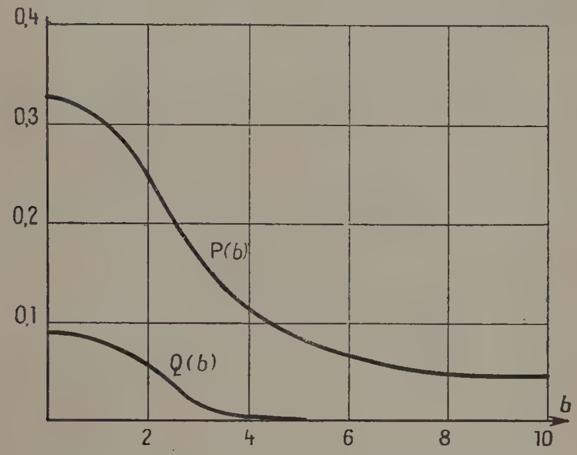


Fig. 44. — Les fonctions P(b) et Q(b) (éq. 81 et 82).

3. Interprétation des résultats. — Nous utiliserons l'expression de $\Delta\rho_n$ qui se déduit de (67) et (80) :

$$\Delta\rho_n = -\frac{9}{16\pi}\frac{\omega^3}{c^3}\frac{\alpha^3\delta^3}{\varepsilon\sqrt{\varepsilon}} \cdot \frac{1}{\left(\alpha^2 - \frac{\omega^2}{c^2}\varepsilon\right)^2}\left(\frac{k_0 - k_1}{kT}\right)H^2Q(b). \tag{83}$$

(1) On remarquera sur la formule (80) que $\overline{\cos^2 \theta}$ ne s'annule avec le champ H_0 que si $b \to \infty$. Ce fait, que nous rencontrerons constamment au cours des chapitres suivants, s'explique comme suit : l'expression (35) qui définit le pouvoir rotatoire suppose essentiellement que les axes moléculaires ont une orientation rigide. Elle ne tient pas compte, par conséquent, de l'agitation thermique et des fluctuations des axes moléculaires qui en résultent.

a) *Variation de $\Delta\rho$ en fonction de la température.* — La constante η que nous avons introduite pour le calcul du champ électrostatique interne a pour expression d'après (44) et (23) :

(84) $$\eta = \frac{\alpha d}{n} = \frac{\pi}{n}.$$

Par suite, η décroît de π à 0 quand la température diminue. Lorsque la longueur d'onde réfléchie sélectivement est située dans le visible, η est pratiquement nul. Si nous représentons la variation de $Q(b)$ en fonction de η, nous obtenons la courbe représentée sur la figure 43 (courbe II). Le maximum de $Q(b)$ correspond à $\eta = \frac{\pi}{2}$. Dans ce cas, en effet, on a $\varphi(\eta) = 0$ et, par suite, $b = 0$. La valeur correspondante de α est :

(85) $$\alpha_m = \frac{\pi}{2}.10^7 = 1{,}6.10^7.$$

Comme nous connaissons la valeur de $\Delta\rho$ qui correspond à ce maximum (cf. fig. 14, p. 214) :

(86) $$\Delta\rho_m = 5{,}62 \text{ d}^0/\text{mm.},$$

il nous est possible de déduire la valeur de a :

(87) $$a = \left(\frac{k_0 - k_1}{kT}\right) H_0^2 = 3{,}51.10^{-6},$$

avec $H_0 = 26\,400$ gauss.

L'anisotropie magnétique par gramme a donc pour valeur :

(88) $$\chi_0 - \chi_1 = \frac{k_0 - k_1}{M} N = 2{,}03.10^{-7},$$

où $M = 650$ (masse moléculaire de l'oléate de cholestéryle). Cette valeur est en très bon accord avec les mesures de M. Foëx sur un certain nombre de substances smectiques [**34**].

Nous avons représenté sur la figure 42 (courbe II), p. 322, la variation de $\Delta\rho_n$ en fonction de θ, calculée à partir de (83) ; la courbe en pointillé est une reproduction de celle de la figure (14) ; elle correspond aux valeurs observées de $\Delta\rho_n(\theta)$. On voit que l'accord avec l'expérience est satisfaisant.

Le maximum de $\Delta\rho_n$ (pour $\theta = \theta_m$) correspond, d'après ce que nous avons dit page 319, à la structure hélicoïdale suivante : chaque unité comporte trois molécules, dont les axes sont mutuellement rectangulaires. Il serait intéressant de calculer directement le pouvoir rotatoire de cette unité, en utilisant un modèle de Kuhn généralisé au cas de 3 oscillateurs couplés au lieu de 2. Le calcul présente cependant d'assez grosses difficultés.

b) *Variation de $\Delta\rho$ avec le champ.* — Nous avons négligé, dans le développement de $\overline{\cos^2 \theta}$ en fonction de H_0, les termes d'ordre supérieur à H_0^2.

En réalité, à partir de 20 000 gauss environ, les valeurs de $\Delta\rho_n$ calculées au moyen de (83) s'écartent nettement des valeurs expérimentales, ce qui prouve que les termes d'ordre supérieur à H_0^2 ne sont plus alors tout à fait négligeables. On peut, cependant, tirer de la théorie des indications intéressantes en évaluant, à partir des résultats expérimentaux de la figure 15, page 215, la fonction :

$$(89) \qquad \Lambda^L = \lim_{H \to 0} \frac{\Delta\rho_n^0}{H^2} = -\frac{9}{16\pi} \frac{\omega^3\alpha^3\delta^3}{c^3\varepsilon\sqrt{\varepsilon}} \cdot \frac{1}{\left(\alpha^2 - \frac{\omega^2}{c^2}\varepsilon\right)^2} \frac{(k_0 - k_1)}{kT} Q(b_0),$$

où $\Delta\rho_n^0$ représente la valeur de $\Delta\rho_n$ correspondant aux températures les plus basses (c'est l'ordonnée du palier de la courbe de la figure 14), et b_0 la valeur correspondante de b :

$$(90) \qquad b_0 = 2\mu^2 \frac{n^3}{d^3} \cdot \frac{\varphi_0(\eta)}{kT},$$

avec :

$$(91) \qquad \varphi_0(\eta) = 1,20210.$$

Toutes les constantes qui figurent dans la formule (89) sont connues, à l'exception de b_0. La comparaison des valeurs expérimentale et théorique de Λ^L permet, par conséquent, de déduire :

$$(92) \qquad Q(b_0) = 4,46 . 10^{-2},$$

et, par suite :

$$(93) \qquad b_0 = 4,51.$$

Si l'on tient compte de (90), on peut déduire de cette valeur de b_0 une estimation du moment électrique des molécules d'oléate de cholestéryle :

$$(94) \qquad \mu \approx 4 . 10^{-18},$$

valeur dont l'ordre de grandeur peut être considéré comme correct.

Ainsi, notre théorie rend compte de façon satisfaisante des résultats expérimentaux que nous avons obtenus en champ longitudinal. En particulier, l'existence un peu surprenante d'un maximum dans la variation de $\Delta\rho_n$ en fonction de θ a pu être complètement expliquée : ce maximum correspond à une forme de la structure pour laquelle le champ électrique interne qui agit sur chaque molécule s'annule, le champ magnétique pouvant alors exercer plus facilement son action. Celle-ci reste, bien entendu, très petite (puisque, pour cette forme

particulière de la structure, tout se passe comme si le champ magnétique agissait sur un liquide diamagnétique) ; mais comme la rotation est, ainsi que le montre l'équation (67), très sensible à la moindre modification de la structure, on comprend que la variation du pouvoir rotatoire soit importante. Mais on comprend aussi pourquoi elle ne l'est pas davantage : c'est que, pour toutes les autres valeurs de θ, le champ électrique interne exerce, sur chaque molécule, une force de rappel qui tend à freiner l'action du champ magnétique.

B. — Action du champ transversal

L'action du champ transversal est plus difficile à interpréter, car les substances mésomorphes possèdent un grand pouvoir rotatoire. Dans ces conditions, l'angle que fait, en chaque point du milieu, la vibration incidente avec le champ magnétique dépend de la profondeur de ce point. Par conséquent, la valeur du pouvoir rotatoire par millimètre en un point de la préparation s'écrira, en présence du champ magnétique :

(95) $$\rho(\mathrm{H}, z, \omega) = \rho_0 + \Delta\rho(\mathrm{H}, z, \omega),$$

ω étant l'angle que fait, avec le champ appliqué, la vibration qui tombe sur la préparation ; ρ_0 est défini par l'équation (35) et $\Delta\rho$ par l'expression :

(96) $$\left\{\begin{aligned} &\Delta\rho(\mathrm{H}, z, \omega) \\ &= -\frac{9}{16\pi}\cdot\frac{\omega^3\alpha^3}{c^3}\cdot\frac{\delta^3}{\varepsilon\sqrt{\varepsilon}}\cdot\frac{1}{\left(\alpha^2-\frac{\omega^2}{c^2}\varepsilon\right)^2}\overline{\sin^2\theta\cos^2\varphi}\left[1-\frac{1}{2}\sin^2(\rho+\omega)\right];\end{aligned}\right.$$

θ et φ sont les angles qui définissent l'axe $\overrightarrow{\mathrm{L}}(z)$ dans un trièdre fixe $Oxyz$ dans lequel Ox est dirigé suivant le champ magnétique appliqué et Oz suivant la direction de propagation. Dans ce trièdre, le champ électrique interne fait l'angle φ_0 avec le champ appliqué, et l'on a :

(97) $$\varphi_0 = \rho(z, \mathrm{H}, \omega)z + \alpha z + \omega.$$

Nous calculerons d'abord $\overline{\sin^2\theta\cos^2\varphi}$.

1. Calcul de $\overline{\sin^2\theta\cos^2\varphi}$. — Nous avons :

(98) $$\left\{\begin{aligned} &\overline{\sin^2\theta\cos^2\varphi} \\ &= \frac{\displaystyle\int_{\theta=0}^{\pi}\int_{\varphi=0}^{2\pi}\sin^2\theta\cos^2\varphi\, e^{a\sin^2\theta\cos^2\varphi-b(\sin\theta\cos\varphi\cos\varphi_0+\sin\theta\sin\varphi\sin\varphi_0)}\sin\theta d\theta d\varphi}{\displaystyle\int_{\theta=0}^{\pi}\int_{\varphi=0}^{2\pi}e^{a\sin^2\theta\cos^2\varphi-b(\sin\theta\cos\varphi\cos\varphi_0+\sin\theta\sin\varphi\sin\varphi_0)}\sin\theta d\theta d\varphi}\end{aligned}\right.$$

Nous développerons, ici encore, l'exponentielle suivant les puissances de a, en nous limitant aux deux premiers termes. Il vient :

$$(99)\quad \left\{ \begin{aligned} \overline{\sin^2\theta\cos^2\varphi} &= \frac{K_2(b,\varphi_0) + aK_4(b,\varphi_0)}{K_0(b,\varphi_0) + aK_2(b,\varphi_0)} \\ &\approx \frac{1}{K_0(b,\varphi_0)}\left\{ K_2(b,\varphi_0) + a\left[K_4(b,\varphi_0) - \frac{K_2^2(b,\varphi_0)}{K_0(b,\varphi_0)} \right] \right\}, \end{aligned} \right.$$

où on a posé :

$$(100)\quad \Big\} K_{2p}(b,\varphi_0) = \int_{\theta=0}^{\pi}\int_{\varphi=0}^{2\pi} e^{-b(\sin\theta\cos\varphi\cos\varphi_0 + \sin\theta\sin\varphi\sin\varphi_0)}(\sin\theta\cos\varphi)^{2p}\sin\theta d\theta d\varphi.$$

Pour calculer ces intégrales, nous utiliserons une importante formule due à Gegenbauer (¹) :

$$(101)\quad \left\{ \begin{aligned} &\frac{\left(\frac{1}{2}z\right)^{\nu-\frac{1}{2}}}{2\Gamma(\nu)\Gamma\left(\frac{1}{2}\right)} \int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} e^{iz(\sin\theta\cos\varphi\cos\varphi_0 + \sin\theta\sin\varphi\sin\varphi_0)} C_r^{\nu}(\sin\theta\cos\varphi)\cos^{2\nu-1}\theta\sin\theta d\theta d\varphi \\ &\qquad = \left(\frac{2\pi}{z}\right)^{\frac{1}{2}} i^r C_r^{\nu}(\cos\varphi_0) J_{\nu+r}(z). \end{aligned} \right.$$

Dans cette équation, $C_r^{\nu}(x)$ désigne la « fonction de Gegenbauer », c'est-à-dire le coefficient de t^r dans le développement en série suivant les puissances croissantes de t de l'expression :

$$(1 - 2tx + t^2)^{-\nu}.$$

Pour calculer $K_{2p}(b, \varphi_0)$, nous ferons $\nu = \frac{1}{2}$ dans la formule (101). Par suite, les fonctions de Gegenbauer coïncident, dans ce cas, avec les polynômes de Legendre, et l'on a :

$$(102)\quad C_r^{\frac{1}{2}}(x) = P_r(x),$$

avec, en particulier :

$$(103)\quad \left\{ \begin{aligned} P_0(x) &= 1, \\ P_2(x) &= \frac{1}{2}(3x^2 - 1), \\ P_4(x) &= \frac{1}{8}(35x^4 - 30x^2 + 3). \end{aligned} \right.$$

Nous ferons également :

$$(104)\quad z = ib,$$

(¹) Cf. G. N. Watson, *loc. cit.*, p. 378. On y trouvera une formule un peu différente de celle que nous indiquons, mais qui s'en déduit par permutation circulaire des cosinus directeurs de l'axe $\overrightarrow{L}$.

et nous écrirons, d'après (103) :

$$(105)\quad \begin{cases} \sin^2\theta\cos^2\varphi = \frac{1}{3}[2P_2(\sin\theta\cos\varphi) + P_0(\sin\theta\cos\varphi)], \\ \sin^4\theta\cos^4\varphi \\ \quad = \frac{1}{35}[8P_4(\sin\theta\cos\varphi) + 20P_2(\sin\theta\cos\varphi) + 7P_0(\sin\theta\cos\varphi)]. \end{cases}$$

Nous obtenons d'abord :

$$(106)\qquad K_0(b, \varphi_0) = \frac{(2\pi)^{\frac{3}{2}}}{(ib)^{1/2}} J_{1/2}(ib),$$

et d'après (77) :

$$(107)\qquad K_0(b, \varphi_0) = I_0(b).$$

Puis :

$$(108)\qquad K_2(b, \varphi_0) = \frac{(2\pi)^{\frac{3}{2}}}{(ib)^{1/2}}\left[\frac{1}{3}P_0(\cos\varphi_0)J_{\frac{1}{2}}(ib) - \frac{2}{3}P_2(\cos\varphi_0)J_{\frac{5}{2}}(ib)\right],$$

et, par conséquent :

$$(109)\qquad K_2(b,\varphi_0) = \frac{(2\pi)^{\frac{3}{2}}}{(ib)^{1/2}}\left\{\frac{1}{3}\left[J_{\frac{1}{2}}(ib) + J_{\frac{5}{2}}(ib)\right] - \cos^2\varphi_0 J_{\frac{5}{2}}(ib)\right\}.$$

Cette expression se simplifie à l'aide de la formule de récurrence [1] :

$$(110)\qquad J_{\nu-1}(z) + J_{\nu+1}(z) = \frac{2\nu}{z}J_\nu(z).$$

Il vient, par conséquent :

$$(111)\qquad K_2(b, \varphi_0) = \frac{(2\pi)^{\frac{3}{2}}}{(ib)^{\frac{3}{2}}} J_{\frac{3}{2}}(ib) - \frac{(2\pi)^{\frac{3}{2}}}{(ib)^{\frac{1}{2}}}\cos^2\varphi_0 J_{\frac{5}{2}}(ib).$$

On peut écrire cette expression à l'aide de (77) :

$$(112)\qquad K_2(b, \varphi_0) = I_2(b) + R_2(b)\cos^2\varphi_0,$$

où nous avons posé :

$$(113)\qquad R_2(b) = \frac{1}{3}b^2 I_4(b) = \frac{4\pi}{b}\left(\frac{3\,\mathrm{sh}\,b}{b^2} - \frac{3\,\mathrm{ch}\,b}{b} + \mathrm{sh}\,b\right).$$

Nous calculerons pour terminer :

$$(114)\quad \begin{cases} K_4(b, \varphi_0) = \frac{(2\pi)^{\frac{3}{2}}}{35(ib)^{1/2}}\left[8P_4(\cos\varphi_0)J_{\frac{9}{2}}(ib) - 20P_2(\cos\varphi_0)J_{\frac{5}{2}}(ib)\right. \\ \qquad\qquad\left. + 7P_0(\cos\varphi_0)J_{\frac{1}{2}}(ib)\right], \end{cases}$$

(1) G. N. Watson, *loc. cit.*, p. 45.

d'où :

$$(115) \quad \left\{ \begin{aligned} K_4(b,\varphi_0) = \frac{(2\pi)^{\frac{3}{2}}}{(ib)^{\frac{1}{2}}} \Big\{ & \frac{3}{35}\left[J_{\frac{9}{2}}(ib) + J_{\frac{5}{2}}(ib)\right] + \frac{7}{35}\left[J_{\frac{5}{2}}(ib) + J_{\frac{1}{2}}(ib)\right] \\ & - \frac{6}{7}\cos^2\varphi_0\left[J_{\frac{9}{2}}(ib) + J_{\frac{5}{2}}(ib)\right] + \cos^4\varphi_0 J_{\frac{9}{2}}(ib)\Big\}, \end{aligned} \right.$$

et, en utilisant la formule (110) :

$$(116) \quad K_4(b,\varphi_0) = \frac{3(2\pi)^{\frac{3}{2}}}{(ib)^{\frac{5}{2}}} J_{\frac{5}{2}}(ib) - \frac{6(2\pi)^{\frac{3}{2}}}{(ib)^{\frac{3}{2}}} \cos^2\varphi_0 J_{\frac{7}{2}}(ib) + \frac{(2\pi)^{\frac{3}{2}}}{(ib)^{1/2}} \cos^4\varphi_0 J_{\frac{9}{2}}(ib).$$

Par conséquent, il est possible d'écrire :

$$(117) \qquad K_4(b,\varphi_0) = I_4(b) - 2\cos^2\varphi_0 R_4(b) + \cos^4\varphi_0 S_4(b),$$

où nous avons posé :

$$(118) \quad \left\{ \begin{aligned} R_4(b) &= 5I_4(b) - 3I_2(b), \\ S_4(b) &= \left(b^2 + \frac{35}{3}\right)I_4(b) - 7I_2(b). \end{aligned} \right.$$

2. Valeur moyenne de $\overline{\sin^2\theta\cos^2\varphi}$ pour une unité hélicoïdale. — α étant très grand devant ρ, il est possible de calculer une moyenne de $\overline{\sin^2\theta\cos^2\varphi}$, étendue à une unité hélicoïdale, qui ne fasse pas intervenir l'équation intégrale de la théorie générale, que nous avons donnée page 198. En effet, si l'on tient compte de (23) et de (97) et si l'on néglige ρ devant α, il vient :

$$(119) \quad \left\{ \begin{aligned} \overline{\cos^2\varphi_0} &= \frac{1}{d}\int_0^d \cos^2(\alpha z + \omega)dz = \frac{\alpha}{2\pi}\int_0^{\frac{\pi}{\alpha}} [1 - \cos 2(\alpha z + \omega)]dz = \frac{1}{2}, \\ \overline{\cos^4\varphi_0} &= \frac{\alpha}{4\pi}\int^{\frac{\pi}{\alpha}} [1 - \cos 2(\alpha z + \omega)]^2 dz = \frac{3}{8}. \end{aligned} \right.$$

Par suite, les équations (112) et (117) se simplifient et l'on obtient :

$$(120) \quad \left\{ \begin{aligned} K_0(b) &= I_0(b), \\ K_2(b) &= I_2(b) + \frac{1}{2}R_2(b) = \frac{2\pi}{b}\left(\frac{\text{sh } b}{b^2} - \frac{\text{ch } b}{b} + \text{sh } b\right), \\ K_4(b) &= I_4(b) - R_4(b) + \frac{3}{8}S_4(b) \\ &= \frac{3\pi}{2b}\left(-\frac{9}{b^4}\text{sh } b + \frac{9}{b^3}\text{ch } b + \frac{5}{b^2}\text{sh } b - \frac{8}{b}\text{ch } b + 3\,\text{sh } b\right). \end{aligned} \right.$$

Il vient finalement :

$$(121) \qquad \overline{\sin^2\theta\cos^2\varphi} = P'(b) + aQ'(b),$$

avec :

$$(122)\quad \begin{cases} P'(b) = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{b^2} + 1 - \frac{1}{b}\coth b\right), \\ Q'(b) = \frac{3}{8}\left[3 + \frac{5}{b^2} - \frac{9}{b^4} + \frac{8}{b}\left(\frac{1}{b^2} - 1\right)\coth b\right] - P'^2(b). \end{cases}$$

3. Expression de $\Delta\rho_n$ et discussion des résultats. — Il reste à calculer, à partir de (96) et (121), la valeur de la rotation étendue à toute la substance. Ici encore, il est possible de simplifier en négligeant, dans le terme qui dépend de ω, $\Delta\rho$ devant ρ_0 et en calculant :

$$(123)\quad \frac{1}{l}\int_0^l \sin^2(\rho_0 z + \omega)dz = \frac{1}{2}\left[1 - \frac{1}{\rho_0 l}\sin\rho_0 l\cos(\rho_0 l + 2\omega)\right],$$

où l désigne l'épaisseur totale de la préparation, exprimée en millimètres. Il vient finalement :

$$(124)\quad \Delta\rho^{\mathrm{T}} = \frac{9}{16\pi}\frac{\omega^3}{c^3}\frac{\alpha^3\delta^3}{\varepsilon\sqrt{\varepsilon}}\cdot\frac{1}{\left(\alpha^2 - \frac{\omega^2}{c^2}\varepsilon\right)^2}\cdot\frac{1}{4}\left[3 + \frac{1}{\rho_0 l}\sin\rho_0 l\cos(\rho_0 l + 2\omega)\right]aQ'(b),$$

et, en tenant compte de (67) :

$$(125)\quad \Delta\rho^{\mathrm{T}} = \Delta\rho^{\mathrm{L}}\cdot\frac{1}{4}\left[3 + \frac{1}{\rho_0 l}\sin\rho_0 l\cos(\rho_0 l + 2\omega)\right]\frac{Q'(b)}{Q(b)}.$$

Dans ces équations, les indices T et L se rapportent respectivement aux champs magnétiques transversal et longitudinal.

a) *Valeur du maximum.* — Nous savons que le maximum de $\Delta\rho$ correspond à une température pour laquelle $b = 0$. Par suite, on peut prévoir que ce maximum se produit, en champ transversal, pour la même température qu'en champ longitudinal : c'est ce que l'expérience vérifie.

En ce qui concerne la valeur absolue de ce maximum, on peut écrire :

$$(126)\quad \Delta\rho_m^{\mathrm{T}} = \frac{1}{4}\Delta\rho_m^{\mathrm{L}}\left[3 \pm \frac{\sin 2\rho_0 l}{2\rho_0 l}\right]\frac{Q'(0)}{Q(0)};$$

dans cette formule, les signes + et — correspondent respectivement à $\omega = 0$ et $\omega = \frac{\pi}{2}$. Or nous avons :

$$(127)\quad \begin{cases} Q(0) = \frac{4}{45}, \\ Q'(0) = \frac{11}{180}. \end{cases}$$

D'autre part, pour $l = 0{,}3$ cm, $\rho_0 l$ est petit, et l'on peut écrire :

$$\frac{\sin 2\rho_0 l}{2\rho_0 l} \approx 1.$$

Nous avons représenté dans le tableau XI les valeurs calculées et observées du rapport $U = \frac{\Delta\rho_m^T}{\Delta\rho_m^L}$ pour les deux valeurs de l'angle ω que nous avons utilisées :

TABLEAU XI

ω	U calc.	U obs.
0	0,69	0,64
90	0,35	0,39

On voit que l'accord est excellent, surtout si l'on tient compte de toutes les simplifications que nous avons apportées à nos formules afin de pouvoir les utiliser.

b) *Valeur du palier* $\Delta\rho^0$. — Il est possible, de la même façon, de calculer la valeur du palier des courbes représentant la variation de $\Delta\rho$ en fonction de θ. Nous avons comparé, sur le tableau XII, les valeurs observées et calculées du rapport $V = \frac{(\Delta\rho^0)^T}{(\Delta\rho^0)^L}$.

TABLEAU XII

ω	V obs.	V. calc.
0	0,78	0,81
90	0,42	0,40

L'accord est également très bon. En ce qui concerne la variation de $\Delta\rho^0$ en fonction du champ, nous ne pouvons comparer à nos formules théoriques que les résultats dans les champs faibles, puisque nous nous sommes limités, en raison de l'extrême complication du calcul, aux deux premiers termes du développement de $\overline{\sin^2 \theta \cos^2 \varphi}$ en fonction de H_0. Nous pouvons déterminer la fonction :

$$(128) \qquad A^T = \lim_{H_0 \to 0} \frac{\Delta\rho_0^T}{H_0^2} \approx \frac{1}{4}(3 \pm 1) A^L \frac{Q'(b_0)}{Q(b_0)},$$

Λ^{L} étant définie par (89), et b_0 possédant la valeur (93). On doit prendre, dans la formule (128), le signe + ou — suivant que $\omega = 0$ ou 90°.

Le rapport $\frac{\Lambda^{T}}{\Lambda^{L}}$ possède, d'ailleurs, la même valeur que le rapport V du tableau précédent. Les valeurs expérimentales sont respectivement 0,86 et 0,58 ; l'accord reste encore assez satisfaisant, quoique moins bon. Mais il est difficile de déterminer avec une certitude convenable les limites Λ^{T}, car les courbes en champ transversal présentent une saturation très marquée.

V. — Action du champ électrique sur le pouvoir rotatoire.

Il nous a paru intéressant de comparer les résultats précédents à ceux que serait susceptible de fournir l'action d'un champ électrique longitudinal. En effet, tandis que le champ magnétique que nous avons utilisé agissait sur des molécules non douées de moment permanent, le champ électrique exercerait son action sur des molécules possédant un moment électrique ; cette action serait donc de nature très différente.

L'énergie d'une molécule soumise à l'action simultanée du champ électrique $\overrightarrow{E_0}$ et du champ moléculaire $\vec{e}$ s'exprime par la relation :

$$(129) \qquad \mathcal{E} = \mu(E_0 \cos\theta + e \sin\theta \cos\varphi),$$

où φ et θ sont la longitude et la colatitude qui définissent la position de l'axe $\vec{L}$ dans le trièdre $Ox'y'z'$ lié à la molécule que nous avons introduit p. 322.

Nous poserons, ici encore :

$$(130) \qquad \left\{ \begin{aligned} a &= \frac{\mu E_0}{kT}, \\ b &= \frac{\mu e}{kT} = 2\mu^2 \frac{n^3}{a^3} \frac{\varphi(n)}{kT}, \end{aligned} \right.$$

et nous écrirons :

$$(131) \qquad \overline{\cos^2\theta} = \frac{\int_{\theta=0}^{\pi}\int_{p=0}^{2\pi} \cos^2\theta \, e^{-(a\cos\theta + b\sin\theta\cos\varphi)} \sin\theta \, d\theta \, d\varphi}{\int_{\theta=0}^{\pi}\int_{\varphi=0}^{2\pi} e^{-(a\cos\theta + b\sin\theta\cos\varphi)} \sin\theta \, d\theta \, d\varphi} = \frac{N}{D}.$$

Pour calculer cette expression, nous utiliserons à nouveau la formule (101) de Gegenbauer ; nous la modifierons cependant légèrement, en effectuant une permutation cyclique des cosinus directeurs de $\vec{L}$:

$$(132)\quad \begin{cases} \dfrac{\left(\frac{1}{2}z\right)^{\nu-\frac{1}{2}}}{2\Gamma(\nu)\Gamma\left(\frac{1}{2}\right)} \displaystyle\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} e^{iz(\cos\theta\cos\psi+\sin\theta\sin\varphi\sin\psi)} C_r^{\nu}(\cos\theta)\sin^{2\nu}\theta\sin^{2\nu-1}\varphi\, d\theta d\varphi \\ \qquad = \left(\dfrac{2\pi}{z}\right)^{\frac{1}{2}} i^r C_r^{\nu}(\cos\psi) J_{\nu+r}(z). \end{cases}$$

Nous ferons à nouveau $\nu = \frac{1}{2}$ dans cette formule, et nous poserons :

$$(133)\quad \begin{cases} iz\cos\psi = -a, \\ iz\sin\psi = -b. \end{cases}$$

Par suite :

$$(134)\quad z = ix,$$

avec :

$$(135)\quad x = \sqrt{a^2+b^2}.$$

D'autre part :

$$(136)\quad \cos^2\theta = \frac{1}{3}\left[2P_2(\cos\theta) + P_0(\cos\theta)\right].$$

Il vient, par conséquent :

$$(137)\quad D = \frac{(2\pi)^{\frac{3}{2}}}{(ix)^{1/2}} J_{\frac{1}{2}}(ix) = \frac{4\pi\,\mathrm{sh}\,x}{x},$$

et :

$$(138)\quad \begin{cases} N = \dfrac{(2\pi)^{\frac{3}{2}}}{3(ix)^{1/2}}\left[-2P_2\left(\dfrac{a}{x}\right)J_{\frac{5}{2}}(ix) + P_0\left(\dfrac{a}{x}\right)J_{\frac{1}{2}}(ix)\right] \\ \quad = \dfrac{(2\pi)^{\frac{3}{2}}}{3(ix)^{1/2}}\left[J_{\frac{1}{2}}(ix) + J_{\frac{5}{2}}(ix)\right] + \dfrac{(2\pi)^{\frac{3}{2}}}{(ix)^{\frac{5}{2}}} a^2 J_{\frac{5}{2}}(ix), \end{cases}$$

et, en utilisant les formules (78) et (110) :

$$(139)\quad N = \frac{4\pi}{x^2}\left(\mathrm{ch}\,x - \frac{\mathrm{sh}\,x}{x}\right) + 4\pi\frac{a^2}{x^3}\left(\frac{3\,\mathrm{sh}\,x}{x^2} - \frac{3\,\mathrm{ch}\,x}{x} + \mathrm{sh}\,x\right).$$

Nous obtenons donc finalement :

$$(140) \qquad \overline{\cos^2 \theta} = \frac{a^2}{x^2} + \left(1 - \frac{3a^2}{x^2}\right)\frac{1}{x}\left(\coth x - \frac{1}{x}\right).$$

Rappelons que, dans cette expression, on a posé :

$$(141) \qquad x = \sqrt{a^2 + b^2} = \frac{1}{kT}\sqrt{\mu^2 E_0^2 + \varepsilon^2},$$

avec :

$$(142) \qquad \varepsilon = 2\mu^2 \frac{n^3}{a^3}\varphi(\eta)\ (^1).$$

Comparons cette valeur de $\overline{\cos^2 \theta}$ à celle que nous avons obtenue, p. 331, dans le cas d'un champ magnétique longitudinal. On voit tout d'abord que, si l'on fait $a = 0$ dans (140), on obtient, maintenant comme alors :

$$(143) \qquad (\overline{\cos^2 \theta})_0 = P(b).$$

Nous avons représenté, sur le tableau XIII, les valeurs de $(\overline{\cos^2 \theta} - \overline{\cos^2 \theta_0})$ correspondant aux actions respectives du champ magnétique et du champ électrique, calculées à partir de (80) et (140), dans les deux cas suivants :

1) $b = 0$, valeur qui correspond au maximum des courbes $\Delta\rho(\theta)$. On a alors :

$$(144) \qquad \begin{cases} x = \dfrac{\mu E_0}{kT}, \\ Q(b) = \dfrac{4}{45}. \end{cases}$$

2) $b = b_0$, valeur correspondant au palier $\Delta\rho_0$ des courbes $\Delta\rho(\theta)$, et définie par (93). On a alors :

$$(145) \qquad \varphi(\eta) = 1{,}20210.$$

(1) L'analogie de la formule (141) avec la formule (9) du chapitre suivant fournit une interprétation physique intéressante de la quantité ε ; 2ε est la distance des niveaux d'énergie qui résultent du dédoublement des niveaux fondamentaux par le champ électrostatique interne produit par l'arrangement hélicoïdal des molécules. La structure relativement simple des substances cholestériques permet de calculer de façon explicite la valeur du champ « cristallin », ce qui n'est pas possible dans le cas plus général que nous considérerons au chap. VII.

TABLEAU XIII

$\overline{\cos^2\theta} - \overline{\cos^2\theta_0}$.

	Champ magnétique	Champ électrique
$b = 0$	$3{,}12.10^{-7}$	$2{,}84.10^{-6}$
$b = b_0$	$1{,}55.10^{-7}$	$1{,}90.10^{-6}$

On voit, sur ce tableau, combien l'action orientatrice du champ électrique est plus forte et combien, par conséquent, il serait intéressant de l'utiliser. Malheureusement, les difficultés expérimentales, surtout si le champ est longitudinal, sont beaucoup plus grandes qu'en champ magnétique.

Conclusion.

Les théories assez complexes que nous avons exposées et développées dans ce chapitre nous ont permis de rendre compte, d'une manière qui paraît satisfaisante, de la structure à l'équilibre, des propriétés optiques et de l'action d'un champ magnétique longitudinal et transversal sur le pouvoir rotatoire des substances cholestériques. Il serait important que de nouvelles recherches soient effectuées dans ce domaine, qui permettraient de préciser et raffiner les explications et formules que nous avons données. Nous indiquons brièvement ci-dessous les points qui nous paraissent importants :

a) De nouvelles précisions seraient souhaitables sur la structure de la phase cholestérique proprement dite. En particulier, la nature des forces intermoléculaires et le problème de l'existence effective des plans de Grandjean mériteraient d'être élucidés. Nous ne comprenons pas très bien non plus en quoi peut consister la structure de la « phase smectique » des substances mésomorphes douées de pouvoir rotatoire.

b) Les actions d'orientation des champs électrique et magnétique mériteraient d'être étudiées sur d'autres substances dont la structure à plans prend naissance sans mouvement préalable du couvre-objet.

c) Enfin, la rotation magnétique des substances mésomorphes constitue un sujet encore neuf. Nous l'avons à peine abordé au cours de nos expériences et il nous a paru extrêmement intéressant. Les difficultés expérimentales soulevées par son étude seraient d'ailleurs à peu près nulles.

CHAPITRE VII

Action du champ cristallin sur la rotation naturelle du sulfate de nickel hexahydraté.

(Interprétation des résultats du chapitre IV).

I. — Introduction.

Au cours de l'étude précédente, nous avons été conduit à considérer un type très particulier de champ électrique interne : celui produit par un arrangement hélicoïdal de molécules polaires.

Nous allons, dans ce chapitre, examiner dans toute sa généralité le problème du champ électrique cristallin et de son action sur la rotation naturelle. Celle-ci revêt deux aspects importants :

1) Les phénomènes d'orientation que nous avons seuls considérés au chapitre II n'ont pas la même forme que dans les gaz parfaits en raison de l'interaction des atomes paramagnétiques. Ce n'est que dans le cas exceptionnel où les atomes magnétiques sont dans un état S (sels de gadolinium), que la loi d'aimantation coïncide avec la loi de L. Brillouin, et que, par suite, notre théorie peut trouver, sans modification, une possibilité d'application.

2) Les déformations de la molécule, sous l'action simultanée du champ cristallin et du champ extérieur appliqué, produisent, de leur côté, une variation du pouvoir rotatoire.

L'interprétation des résultats du chapitre IV nous conduit donc tout naturellement à diviser cette étude en deux parties : dans une première partie, nous examinons la forme du champ cristallin du sulfate de Ni, la décomposition des niveaux d'énergie de l'état fondamental qu'il produit, et l'action sur l'aimantation qui en résulte. Dans une deuxième partie, nous utilisons les résultats obtenus dans la première, pour éclaircir la question de l'action du champ magnétique sur la rotation naturelle. Enfin, on trouvera dans une note finale quelques considérations sur la variation du pouvoir rotatoire naturel avec la température.

II. — Étude de l'aimantation aux basses températures.

1. Le champ cristallin. — MM. Penney et Schlapp [77] ont consacré un travail très important au champ cristallin des sels de Ni, Cr et Co. Son action sur les propriétés magnétiques de ceux-ci est plus grande que pour les terres rares. En effet, la couche incomplète qui est à l'origine du paramagnétisme des sels de Ni, Cr et Co est composée

d'électrons 3*d* qui sont beaucoup plus sensibles au champ électrique que les électrons plus protégés de la couche 4*f* des terres rares. D'autre part, le couplage spin-orbite, qui détermine la largeur du multiplet, est plus faible que dans les terres rares ; par suite, l'influence prédominante du champ cristallin a pour effet de détruire le couplage spin-orbite en produisant un effet Paschen-Back, sans toutefois détruire le couplage de Russel-Saunders ; le couplage spin-orbite n'introduit qu'une petite perturbation au problème orbital, dans lequel on néglige le spin. Vis-à-vis de ce problème, les trois ions Ni^{++}, Co^{++} et Cr^{++} jouent le même rôle puisqu'ils sont tous trois dans l'état fondamental 3*f*.

Nous avons rappelé au chapitre IV (p. 78) que la théorie de MM. Penney et Schlapp fait intervenir un champ à symétrie essentiellement octaédrique, auquel se superpose un champ à symétrie orthorhombique plus faible, qui produit l'anisotropie. Ces hypothèses sont justifiées, d'une part, par la structure cristalline des sels de Ni hexahydratés, d'autre part, par les résultats concernant leur anisotropie paramagnétique relativement faible [83]. On néglige, par ailleurs, les forces d'échange, c'est-à-dire le champ moléculaire de Weiss, ce qui est justifié pour les sels dilués comme les sulfates hexahydratés. Nous résumerons ici, de façon qualitative, les résultats obtenus en ce qui concerne les sels de nickel.

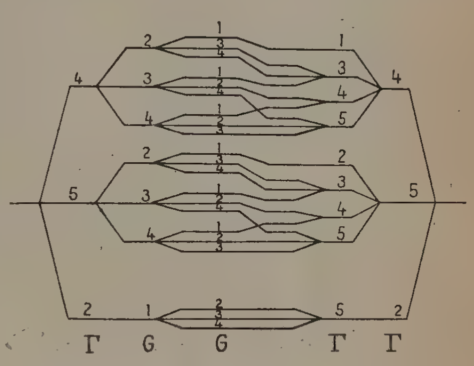


Fig. 45. — Décomposition du niveau 3F sous l'action du champ cristallin et du couplage spin-orbite.

L'action d'un champ à symétrie purement octaédrique a été étudiée par M. Bethe [7]. Le niveau 3F de l'ion libre Ni^{++} est, comme on le sait, 7 fois dégénéré. La figure 45 représente schématiquement les influences respectives du champ octaédrique, du champ ortho-rhombique et du couplage spin-orbite.

Si l'on part (à l'extrême-gauche) de l'état de l'ion libre, on voit que le champ octaédrique le divise en trois niveaux distincts qui, avec les notations de M. Bethe, sont désignés par Γ_2, Γ_4 et Γ_5 et correspondent à trois représentations irréductibles du groupe cubique. Le niveau Γ_2 est simple, tandis que Γ_4 et Γ_5 sont triplement dégénérés (les distances entre ces 3 niveaux sont de l'ordre de 10^4 cm^{-1}). Γ_2 est

situé bien au-dessous des deux autres [1], et n'est pas magnétique, c'est-à-dire que l'atome dans cet état n'a pas de moment orbital moyen. L'influence du champ à symétrie orthorhombique lève la dégénérescence du problème orbital (où l'on ne considère pas le spin) : Γ_2 reste simple, mais Γ_4 et Γ_5 se divisent chacun en trois niveaux simples :

$$(1) \qquad \begin{cases} \Gamma_2 = G_1, \\ \Gamma_4 = G_2 + G_3 + G_4, \\ \Gamma_5 = G_2 + G_3 + G_4, \end{cases}$$

G_1, G_2, G_3, G_4, étant quatre représentations unidimensionnelles du groupe orthorhombique.

Cependant, si l'on tient compte du spin, chacun des 7 niveaux précédents est lui-même triplement dégénéré [2]. L'interaction spin-orbite lève cette dégénérescence de façon complète (la partie centrale de la figure 45 représente les 21 niveaux ainsi obtenus). La suppression du champ orthorhombique réduit le nombre de ces niveaux à 9. Le niveau Γ_2 redevient simple, tandis que les niveaux Γ_4 et Γ_5 sont divisés en quatre niveaux voisins. Le passage des 21 aux 9 niveaux est indiqué sur la figure. Si D_1 est le groupe de rotation du spin, on a, avec les notations de M. Bethe :

$$(2) \qquad \begin{cases} \Gamma_2 D_1 = \Gamma_5, \\ \Gamma_4 D_1 = \Gamma_2 + \Gamma_3 + \Gamma_4 + \Gamma_5, \\ \Gamma_5 D_1 = \Gamma_1 + \Gamma_3 + \Gamma_4 + \Gamma_5. \end{cases}$$

On voit que, contrairement à la perturbation due au champ à symétrie orthorhombique, le couplage spin-orbite a pour effet de produire une interaction entre les niveaux Γ_2, Γ_4 et Γ_5, ce qui conduit à un partage de leurs propriétés magnétiques ; en particulier, il apparaît un moment magnétique orbital dans l'état Γ_2 (de l'ordre de $\frac{\eta}{Dq}$; voir pour les notations p. 231). Il est important de souligner que seule la superposition du champ orthorhombique et de l'interaction spin-orbite peut lever la dégénérescence de l'état Γ_2 ; l'une ou l'autre de ces perturbations prise séparément le laisse inaltéré. La séparation produite est d'ailleurs du second ordre en η. Nous n'entrerons pas dans le détail des calculs de MM. Penney et Schlapp. Nous en retien-

[1] Cette position du niveau Γ_2 est seule compatible avec la très faible anisotropie magnétique des sels de Ni (cf. [83]).

[2] On a en effet $S = 1$ pour le nickel, donc 3 valeurs possibles pour le moment magnétique de spin : $-1, 0$ et $+1$.

drons seulement ce qui nous importe pour la suite : la séparation du niveau le plus bas en trois niveaux très rapprochés et non dégénérés ; les 18 autres niveaux sont situés considérablement plus haut [1].

2. L'aimantation. — Celle-ci est définie, d'une façon générale, par la relation :

$$(3) \qquad = \sigma N \frac{\sum_i -\frac{\partial W_i}{\partial H} e^{-\frac{W_i}{kT}}}{\sum_i e^{-\frac{W_i}{kT}}},$$

les sommations étant étendues à tous les niveaux.

Nous supposerons qu'aux basses températures, la contribution à l'aimantation des niveaux supérieurs peut être négligée. Nous ne considérerons que celle des trois niveaux rapprochés les plus bas. Nous avons vu que ces niveaux ne sont pas magnétiques par eux-mêmes, mais que deux d'entre eux sont liés et s'écartent symétriquement sous l'action du champ, donnant, aux hautes températures, un effet semblable à celui que produisait un niveau doublement dégénéré, de moment magnétique μ. Nous pouvons écrire les énergies de ces 3 niveaux :

$$(4) \qquad \begin{cases} W_1 = -\frac{1}{2}\nu_1 H^2, \\ W_2 = -\lambda - \frac{1}{2}\nu_2 H^2 + \delta, \\ W_3 = +\lambda - \frac{1}{2}\nu_2 H^2 + \delta, \end{cases}$$

où λ est racine de l'équation :

$$(5) \qquad \begin{vmatrix} \varepsilon - \lambda & \mu H \\ \mu H & -\varepsilon - \lambda \end{vmatrix} = 0,$$

c'est-à-dire :

$$(6) \qquad \lambda = \sqrt{\mu^2 H^2 + \varepsilon^2}.$$

Dans ces équations, 2ε est l'écart des deux niveaux liés et δ l'écart de leur moyenne au troisième niveau.

[1] Les écarts entre les 3 niveaux les plus bas sont, comme nous le verrons, de l'ordre de quelques cm^{-1}, tandis que les distances des niveaux Γ_4 et Γ_5 au niveau fondamental sont de l'ordre de 10^4 cm^{-1}.

On peut, en première approximation, poser [1] :

(7) $$\nu_1 = \nu_2 = \nu.$$

Dans ces conditions, les formules (3) et (4) permettent d'écrire :

(8) $$\sigma = \frac{\frac{N\mu^2 H}{kT} \cdot \frac{\text{sh } a}{a}}{\text{ch } a + \frac{1}{2} e^{\frac{\delta}{kT}}} + \chi_0 H.$$

où l'on a posé :

(9) $$a = \frac{\sqrt{\mu^2 H^2 + \varepsilon^2}}{kT},$$

et :

(10) $$\chi_0 = N\nu.$$

De même, la susceptibilité magnétique χ, définie par la relation :

(11) $$\chi = \lim_{H \to 0} \frac{\sigma}{H},$$

peut s'exprimer de la manière suivante :

(12) $$\chi = \frac{\frac{N\mu^2}{\varepsilon} \text{ sh } \frac{\varepsilon}{kT}}{\text{ch } \frac{\varepsilon}{kT} + \frac{1}{2} e^{\frac{\delta}{kT}}} + \chi_0.$$

Développons en série le second membre de cette équation suivant les puissances de $\frac{1}{T}$. Il vient [2] :

(13) $$\chi = \chi_0 + \frac{2}{3} \frac{N\mu^2}{kT} - \frac{2}{9} \frac{N\mu^2}{k^2} \frac{\delta}{T^2} \cdots$$

On en déduit, à l'aide de l'équation (22) du chapitre V :

(14) $$\left\{ \begin{aligned} \chi_0 &= 1{,}599 \cdot 10^{-4}, \\ \nu &= 2{,}654 \cdot 10^{-28}, \\ \mu &= 2{,}032 \times 10^{-20} = 2{,}20\ \mu_B, \\ \frac{\delta}{k} &= 4{,}05 \quad (\delta = 2{,}83 \text{ cm}^{-1}). \end{aligned} \right.$$

(1) Cette hypothèse n'est peut-être pas absolument justifiée, comme le montre l'étude de la rotation magnétique aux très basses températures (que nous considérerons dans un travail ultérieur). La différence $\nu_1 - \nu_2$ est, toutefois, très petite.

(2) Les formules (4) à (13) sont dues à M. H. A. Kramers, et nous ont été communiquées par M. J. Becquerel.

On peut également, en utilisant la rotation magnétique aux basses températures, obtenir la relation :

$$(15)\qquad \frac{\varepsilon}{k} = 6{,}25 \qquad (\varepsilon = 4{,}32\ \text{cm}^{-1}).$$

Nous possédons maintenant les données nécessaires pour interpréter les résultats de nos expériences [1].

III. — Action du champ magnétique sur la rotation naturelle.

Le pouvoir rotatoire naturel du $SO_4Ni.6H_2O$ est un pouvoir rotatoire de structure. Par suite, conformément à ce que nous avons dit au chapitre premier, p. 176, il est nécessaire, pour étudier son anisotropie, d'attribuer à la maille dans son ensemble, et pour chaque transition ν_{ab}, deux vecteurs $\overrightarrow{p^0_{ab}}$ et $\overrightarrow{m^0_{ab}}$ représentant les composantes matricielles des moments électrique et magnétique de la molécule non perturbée

La « surface de gyration » liée à la molécule et à la transition $a \rightarrow b$ est donc représentée par la relation :

$$(16)\qquad R_{ab} = \frac{3}{2}\,\mathcal{I}m\left\{(a/\overrightarrow{p_0}/b)(b/\overrightarrow{m_0}/a) - (a/\overrightarrow{p_0}/b).\overrightarrow{K}(b/\overrightarrow{m_0}/a).\overrightarrow{K}\right\},$$

où $\overrightarrow{K}$ est la direction de l'axe optique.

A. — Action d'un champ longitudinal

Nous examinerons successivement l'action orientatrice et l'action déformatrice du champ.

1. Action d'orientation du champ magnétique. — Un calcul analogue à ceux que nous avons faits au chapitre II, p. 186 nous permet d'écrire :

$$(17)\qquad R^L_{ab} = \frac{3}{4}\,R^0_{ab}[1 + \overline{\cos^2\theta}] + \frac{3}{4}\,K^0_{ab}[1 - 3\,\overline{\cos^2\theta}],$$

où R^0_{ab} est la force rotatoire en l'absence de champ et K^0_{ab} une fonction liée à la transition et définie par l'équation (64) du chapitre II.

[1] Les données numériques (14) et (15) sont susceptibles d'être retouchées pour l'étude de la rotation magnétique. Ces retouches n'ont pas d'importance pour l'effet que nous considérons ici.

Calcul de $\overline{\cos^2\theta}$. — Si l'on tient compte de la valeur (3) de l'aimantation, on peut écrire, d'une façon générale :

$$\overline{\cos^2\theta} = \frac{1}{\mu^2}\frac{\sum_i \left(\frac{\partial W_i}{\partial H}\right)^2 e^{-\frac{W_i}{kT}}}{\sum_i e^{-\frac{W_i}{kT}}}. \tag{18}$$

En utilisant les énergies des trois niveaux fondamentaux, qui sont données par (4) et (5), on peut écrire :

$$\left\{\begin{aligned} \left(\frac{\partial W_1}{\partial H}\right)^2 &= \nu^2 H^2, \\ \left(\frac{\partial W_2}{\partial H}\right)^2 &= \left(\frac{\mu^2}{\sqrt{\mu^2H^2+\varepsilon^2}}+\nu\right)^2 H^2, \\ \left(\frac{\partial W_3}{\partial H}\right)^2 &= \left(\frac{\mu^2}{\sqrt{\mu^2H^2+\varepsilon^2}}-\nu\right)^2 H^2, \end{aligned}\right. \tag{19}$$

et, par suite :

$$\overline{\cos^2\theta} = \frac{\nu^2}{\mu^2} + \left[\frac{\frac{\mu^2}{k^2T^2}\cdot\frac{\operatorname{ch} a}{a^2}+\frac{2\nu}{kT}\cdot\frac{\operatorname{sh} a}{a}}{\operatorname{ch} a + \frac{1}{2}e^{\frac{\delta}{kT}}}\right]H^2. \tag{20}$$

Dans les champs faibles, il vient :

$$\overline{\cos^2\theta} = \Gamma H^2, \tag{21}$$

avec :

$$\Gamma = \frac{\nu^2}{\mu^2} + \frac{\frac{\mu^2}{\varepsilon^2}\operatorname{ch}\frac{\varepsilon}{kT}+\frac{2\nu}{\varepsilon}\operatorname{sh}\frac{\varepsilon}{kT}}{\operatorname{ch}\frac{\varepsilon}{kT}+\frac{1}{2}e^{\frac{\delta}{kT}}}. \tag{22}$$

Toutes les constantes qui figurent dans (20) et (22) sont connues. Nous négligeons, dans ce qui suit, les termes en ν qui sont extrêmement petits, même pour les champs les plus élevés, et nous adoptons les formules approchées suivantes :

$$\overline{\cos^2\theta} = \frac{\frac{\mu^2H^2}{\mu^2H^2+\varepsilon^2}\operatorname{ch} a}{\operatorname{ch} a + \frac{1}{2}e^{\delta/kT}}, \tag{23}$$

$$\Gamma = \frac{\frac{\mu^2}{\varepsilon^2}\operatorname{ch}\frac{\varepsilon}{kT}}{\operatorname{ch}\frac{\varepsilon}{kT}+\frac{1}{2}e^{\delta/kT}}. \tag{24}$$

La variation de $\overline{\cos^2 \theta}$ en fonction de H, pour T = 1°36 K, est représentée sur la courbe I de la figure 46.

Interprétation des résultats expérimentaux. — Pour pouvoir discuter les résultats expérimentaux, il nous faut adopter une formule de dispersion rotatoire en l'absence du champ. Comme le sulfate de nickel possède un nombre élevé de bandes actives, une expression qui tiendrait compte des contributions de toutes les bandes à la rotation naturelle serait absolument inutilisable, car elle nous conduirait à des calculs inextricables. Etant donné le domaine

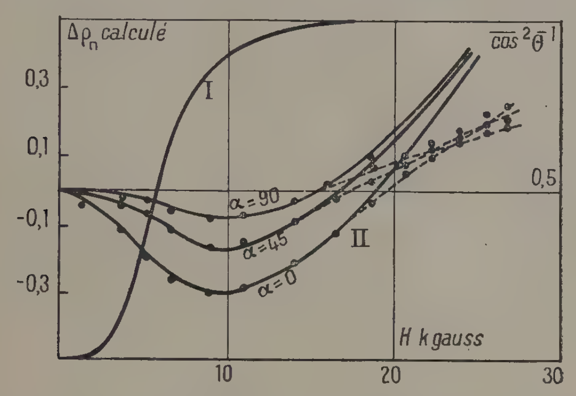


Fig. 46. — Variation, en fonction du champ, de $\overline{\cos^2 \theta}$ (courbe I) et de $\Delta\rho_n$ calculé, dans le cas d'un champ transversal, à partir de l'équation (44) (courbes II).

spectral que nous avons utilisé (de 436 à 578 mμ), nous estimons qu'une formule simple à deux termes de Drude est suffisante. Nous adopterons celle qui a été employée par MM. Underwood, Slack et Nelson [78] dans leurs tout premiers travaux sur la rotation naturelle du sulfate de Ni :

$$\rho_n(T) = -\left[\frac{A_1(T)}{\lambda^2 - \lambda_1^2} + \frac{A_2(T)}{\lambda^2 - \lambda_2^2}\right]. \tag{25}$$

Nous admettons que la variation de la rotation naturelle avec la température est due à la variation, en fonction de T, des coefficients A_1 et A_2, les constantes λ_1 et λ_2 restant inaltérées (¹) et possédant les valeurs suivantes :

$$\begin{cases} \lambda_1^2 = 0,517, \\ \lambda_2^2 = 0,156. \end{cases} \tag{26}$$

(¹) Ce qui n'est pas absolument exact. Voir la discussion de la quatrième partie de ce chapitre.

Nous donnons dans le tableau XIV les valeurs des coefficients A_1 et A_2 en fonction de T (étant donné le petit nombre de longueurs d'ondes que nous avons utilisées, ces coefficients ont une valeur très approximative).

TABLEAU XIV

T	A_1	A_2
294,1	0,349	0,0950
64,5	0,543	0,0532
20,3	0,562	0,0514
14,2	0,569	0,0515
4,23	0,576	0,0495
2,30	0,576	0,0495
1,76	0,579	0,0494
1,58	0,584	0,0496
1,36	0,585	0,0494

On constate que, tandis que A_1 décroît à mesure que T augmente, A_2 subit la variation opposée. Entre 14°2 et 1°36, ces coefficients ne varient, d'ailleurs, plus beaucoup. Nous admettons, pour simplifier la discussion, qu'ils conservent, dans ce domaine, une valeur constante moyenne :

$$(27) \qquad \begin{cases} A_1 = 0{,}578, \\ A_2 = 0{,}0498. \end{cases}$$

En champ longitudinal, nous écrirons le pouvoir rotatoire de la manière suivante :

$$(28) \qquad \begin{cases} \rho_n(T, H) = -\frac{3}{4}\left[\frac{A_1^0 + B_1^0}{\lambda^2 - \lambda_1^2} + \frac{A_2^0 + B_2^0}{\lambda^2 - \lambda_2^2}\right] \\ \qquad\qquad - \frac{3}{4}\left[\frac{A_1^0 - 3B_1^0}{\lambda^2 - \lambda_1^2} + \frac{A_2^0 - 3B_2^0}{\lambda^2 - \lambda_2^2}\right]\overline{\cos^2\theta}, \end{cases}$$

où B_1^0 et B_2^0 sont des constantes liées aux coefficients K_{ab}^0, introduits précédemment, de la même façon que A_1^0 et A_2^0 sont liés aux forces rotatoires en l'absence de champ. On a, par conséquent [1] :

$$(29) \qquad \begin{cases} A_1 = \frac{3}{4}(A_1^0 + B_1^0), \\ A_2 = \frac{3}{4}(A_2^0 + B_2^0). \end{cases}$$

[1] On notera ici, comme au chapitre VI, la variation de la rotation naturelle sous l'action du champ électrique cristallin, indépendamment de tout champ appliqué. On ne retrouverait une valeur de $\overline{\cos^2\theta}$ égale à 1/3 — qui rétablirait la valeur « naturelle » de la rotation hors du champ — que si ε et δ tendaient vers zéro, c'est-à-dire si l'influence du champ cristallin était nulle.

Nous poserons en outre :

(30) $$\Phi = -\frac{3}{4}\left[\frac{A_1^0 - 3B_1^0}{\lambda^2 - \lambda_1^2} + \frac{A_2^0 - 3B_2^0}{\lambda^2 - \lambda_2^2}\right].$$

On peut écrire, par suite :

(31) $$\Delta\rho_n(H, T) = \Phi\,\overline{\cos^2\theta}.$$

Cette formule montre que, si l'on ne considère que l'action orientatrice du champ, $\Delta\rho_n(H)$ doit varier comme $\overline{\cos^2\theta}$. Par suite, une comparaison des figures 28 et 46 (courbe I) prouve que cette action ne suffit pas à expliquer à elle seule le comportement de $\Delta\rho_n(H)$, puisque $\overline{\cos^2\theta}$ augmente de façon continue et tend vers une valeur constante, tandis que $\Delta\rho_n$ commence par croître, passe par un maximum, puis décroît pour les grandes valeurs de H.

Il est donc nécessaire, comme nous l'avons dit plus haut, de faire entrer en jeu l'action déformatrice du champ.

2. **Action de déformation du champ magnétique.** — Celui-ci a pour effet de modifier la structure géométrique de la maille cristalline. Nous ne savons à peu près rien de cette déformation, sinon qu'elle doit être assez petite et qu'elle ne dépend pas du sens du champ.

Par suite, il est possible de développer la variation du pouvoir rotatoire qui en résulte, sous la forme :

(32) $$\Delta\rho_n^{(D)} = Q_1H^2 + Q_2H^4 + \ldots$$

Nous nous limiterons au premier terme qui, comme on le verra, suffit à interpréter nos résultats en champ longitudinal. Etant donnée la forme de ceux-ci, $\Delta\rho_n^{(D)}$ doit être négatif quels que soient le champ et la température. Nous poserons donc :

(33) $$Q_1 = -\Phi Q^2(T),$$

et par conséquent :

(34) $$\Delta\rho_n^{(D)} = -\Phi Q^2(T)H^2.$$

Par suite, la variation totale de la rotation naturelle sous l'action du champ peut s'écrire :

(35) $$\Delta\rho_n(H) = \Phi[\overline{\cos^2\theta} - Q^2(T)H^2].$$

Nous allons comparer maintenant cette formule aux résultats expérimentaux.

a) *Valeur du maximum.* — Pour les champs assez élevés, on peut négliger dans l'expression (23) de $\overline{\cos^2\theta}$ le facteur $\frac{1}{2} e^{\frac{\delta}{kT}}$ devant ch a ; par suite, il vient :

(36) $$\Delta\rho_n^{(H)} = \Phi\left[\frac{\mu^2H^2}{\mu^2H^2+\varepsilon^2} - Q^2H^2\right].$$

$\Delta\rho_n$ passe donc par un maximum pour la valeur H_m définie par :

(37) $$H_m = \left[\frac{\varepsilon(\mu - Q\varepsilon)}{\mu^2 Q}\right]^{1/2}.$$

La valeur correspondante de $\Delta\rho_n$ s'écrit :

(38) $$\Delta\rho_n^{(m)} = \Phi\left(1 - \frac{\varepsilon Q}{\mu}\right)^2.$$

Il est donc possible de déterminer, à partir des données que nous possédons, les valeurs de Q et de Φ, pour les températures de l'hydrogène et de l'hélium liquides et les trois radiations que nous avons utilisées. Ces valeurs sont représentées sur le tableau suivant :

TABLEAU XV

T	$Q.10^6$	Φ		
		λ = 578 mμ	λ = 546 mμ	λ = 436 mμ
1,36	3,16	0,335	0,264	— 0,982
2,79	4,84	—	0,261	—
4,23	6,37	0,327	0,266	— 0,984
14,2	8,02	0,325	0,250	— 0,990

On voit que, comme il fallait s'y attendre, Φ demeure, pour chaque valeur de λ, pratiquement indépendant de T. Nous adopterons pour Φ les valeurs moyennes suivantes :

TABLEAU XVI

λ mμ	578	546	436
Φ	0,329	0,258	— 0,985

On peut tirer de ces valeurs de Φ les constantes qui interviennent dans (28). On obtient les relations :

$$(39) \qquad \begin{cases} \frac{3}{4}(A_1^0 - 3B_1^0) = 0,109, \\ \frac{3}{4}(A_2^0 - 3B_2^0) = 0,0448. \end{cases}$$

Par suite, on peut déduire de (29) et de (39) :

$$(40) \qquad \begin{cases} A_1^0 = 0,614, \\ B_1^0 = 0,157, \\ A_2^0 = 0,0647, \\ B_2^0 = 0,00168. \end{cases}$$

b) *Résultats dans les champs faibles.* — Dans les champs faibles, on peut écrire, compte tenu de (21), (31) et (34) :

$$(41) \qquad \lim_{H \to 0} \frac{\Delta\rho_n}{H^2} = \Phi[\Gamma(T) - Q^2(T)].$$

La fonction $\Gamma(T)$ peut être calculée, à toutes les températures, à partir de la formule (22). On peut également, pour les températures de l'hydrogène et de l'hélium liquides, déterminer Γ à partir des résultats expérimentaux puisque Φ et Q sont connus. Nous donnons, dans le tableau ci-dessous, les valeurs calculées de $\frac{1}{\Gamma}$, et celles que l'on peut déterminer expérimentalement pour les 3 radiations utilisées par nous :

TABLEAU XVII

T	$(1/\Gamma$ calc.$)10^{-8}$	$(1/\Gamma$ exp.$)10^{-8}$			
		$\lambda = 578$ mμ	546 mμ	436 mμ	Moyenne
1,36	23,54	23,2	23,8	24,1	23,7
2,79	22,61	—	22,9	—	22,9
4,23	21,38	21,0	21,6	22,1	21,6
14,2	18,64	18,2	18,5	19,3	18,7
20,3	16,92	16,0	16,8	—	16,4

On voit que, dans l'ensemble, l'accord est excellent, et prouve que la formule (35) représente de façon convenable à la fois la dispersion et la variation avec la température de $\Delta\rho_n(H)$.

B. — Résultats en champ transversal

Un calcul analogue à celui que nous avons fait au chap. II permet d'écrire, en ce qui concerne l'action d'orientation du champ magnétique :

(42) $$\Delta\rho_n(H)^{(T)} = -\frac{3}{2}\Delta\rho_n(H)^{(L)}\left(1-\frac{3}{4}\sin^2\omega\right).$$

$\Delta\rho_n^{(L)}$ est la variation du pouvoir rotatoire en champ longitudinal, et ω l'angle que fait la vibration incidente avec la direction des lignes de forces.

Il s'y superpose une action déformatrice de signe contraire que nous écrirons :

(43) $$\Delta\rho_n^{(D)}(H) = \Phi Q'^2(T)H^2,$$

et, par suite, la variation du pouvoir rotatoire en champ transversal peut s'écrire :

(44) $$\Delta\rho_n(H) = -\frac{3}{2}\Phi\left[\overline{\cos^2\theta}\left(1-\frac{3}{4}\sin^2\omega\right) - Q'^2(T)H^2\right].$$

Q' peut d'ailleurs être une fonction de ω.

Dans les champs faibles, on peut écrire :

(45) $$\Delta\rho_n(H) = -\frac{3}{2}\Phi\left[\Gamma\left(1-\frac{3}{4}\sin^2\omega\right) - Q'^2\right]H^2.$$

a) *Position du maximum.* — La valeur absolue de $\Delta\rho_n(H)$ passe par un maximum pour un champ H_m défini par la relation :

(46) $$H_m = \left[\frac{\varepsilon(A\mu - \varepsilon Q')}{\mu^2 Q'}\right]^{1/2},$$

où nous avons posé :

(47) $$A = \left(1-\frac{3}{4}\sin^2\omega\right)^{1/2}.$$

Or, l'expérience montre que H_m ne varie pratiquement pas avec ω (fig. 30), p. 240. Il en résulte que Q' doit varier avec ω, en gros comme A. La valeur de $\Delta\rho_n$ qui correspond au maximum est :

(48) $$\Delta\rho_n^{(m)} = -\frac{3}{2}\Phi\left(A - \frac{Q'\varepsilon}{\mu}\right)^2.$$

Φ conserve la valeur que nous avons déterminée en champ longitudinal. Nous donnons dans le tableau ci-dessous les valeurs Q' et de $\Delta\rho_n^{(m)}(H)$ que l'on peut calculer à partir de (46) et (48), ainsi que les valeurs observées de $\Delta\rho_n^{(m)}(H)$ pour T = 1°36 et la raie verte du mercure.

TABLEAU XVIII

ω degrés	$Q'_v . 10^5$	$\Delta\rho_n^{(m)}$ calc.	$\Delta\rho_n^{(m)}$ obs.
0	0,718	0,36	0,31
5	2,20	0,18	0,17
90	0,916	0,08	0,09

On voit que l'accord est bon dans l'ensemble, surtout si l'on tient compte des approximations que nous avons faites. En particulier, nous avons supposé que les variations du pouvoir rotatoire dues à l'orientation et à la déformation se superposent indépendamment, ce qui n'est vrai qu'en première approximation. En fait, la déformation de la molécule sous l'action du champ doit avoir pour effet de faire varier les constantes A_1^0, B_1^0, A_2^0, B_2^0 des formules (28) et (30), et par suite, de modifier la valeur de Φ.

b) *Résultats dans les champs faibles.* — Nous calculerons, comme en champ longitudinal :

$$(49) \qquad \lim_{H \to 0} \frac{\Delta\rho_n}{H^2} = -\frac{3}{2}\,\Phi\left[\Gamma\left(1 - \frac{3}{4}\sin^2\omega\right) - Q'^2\right].$$

Pour les trois valeurs que nous avons données à ω, nous connaissons toutes les constantes qui interviennent dans (49) ; nous pouvons donc comparer la valeur de cette limite, calculée à partir de (49), à celle que l'on tire des résultats expérimentaux :

TABLEAU XIX

ω	$\left(\lim \frac{\Delta\rho_n}{H^2} \text{ cal.}\right) 10^{10}$	$\left(\lim \frac{\Delta\rho_n}{H^2} \text{ obs.}\right) 10^{10}$
0°	1,68	1,5
45	1,05	0,91
90	0,42	0,31

L'accord est encore satisfaisant, d'autant plus qu'il est difficile d'obtenir une grande précision en déterminant la limite (49) à partir des données expérimentales.

c) *Résultats dans les champs élevés.* — Nous avons porté sur les courbes II de la figure 46, page 351, les courbes représentant la variation de $\Delta\rho_n$ en fonction de H calculée au moyen de l'équation (44), ainsi que les points expérimentaux. On constate un écart assez net dans les grands champs, qui donne à penser que l'action de déformation n'est plus représentée avec une approximation suffisante par le premier terme du développement (32) ; une expression de la forme :

$$\Delta\rho_n^{(D)} = \Phi(Q_1'^2 H^2 - Q_2'^2 H^4) \tag{50}$$

s'accorderait vraisemblablement beaucoup mieux avec l'expérience.

IV. — Variation du pouvoir rotatoire avec la température.

Nous avons indiqué page 235 les valeurs du pouvoir rotatoire naturel que nous avons mesurées, en fonction de la température, entre 294°1 et 1°36 K pour les trois raies visibles du mercure. La variation continue du pouvoir rotatoire ainsi décelée peut être attribuée à deux causes différentes, mais intimement liées :

1° Une variation dans la *position* des bandes d'absorption qui sont à l'origine du pouvoir rotatoire.

2° Une variation dans leur *intensité*.

Pour éclaircir cette question, nous disposons de quelques résultats obtenus par l'école américaine [78], sur le pouvoir rotatoire, l'absorption et le dichroïsme circulaire du α-$SO_4Ni, 6H_2O$ à 90° et 294° K. Ces résultats, bien qu'insuffisants pour élucider complètement la question permettent toutefois d'obtenir des indications intéressantes.

Le $SO_4Ni, 6H_2O$ présente au moins 6 bandes d'absorption dans le visible et les proches ultra-violet et infra-rouge. La première, qui n'a jamais été étudiée directement, mais que l'allure de la dispersion rotatoire dans le proche ultra-violet laisse nettement pressentir, a son maximum vers 0,185 μ. Le maximum de la deuxième est à 0,3850 μ. Les suivantes ont leurs maxima respectifs à 0,675, 1,175, 1,50 et 1,98 μ. Il faut préciser d'ailleurs que ces bandes sont complexes : toutes les bandes dont elles sont la superposition ne sont pas également actives pour le pouvoir rotatoire et, par suite, les longueurs d'ondes caractéristiques pour le pouvoir rotatoire et le dichroïsme circulaire diffèrent légèrement des valeurs des maxima d'absorption indiqués ci-dessus. Par ailleurs, les bandes 5 et 6 sont des bandes de vibrations des molécules d'eau de cristallisation et n'interviennent pratiquement pas dans la rotation naturelle [1]. Nous donnons ci-dessous les résultats

[1] La bande 6 (1,98 μ) produit cependant une petite anomalie dans la courbe de dispersion rotatoire, dont l'origine mériterait d'être précisée. Il faut remarquer, en effet, que les raisons qui empêchent les bandes infra-

obtenus par l'école américaine qui nous paraissent intéressants du point de vue qui nous occupe.

TABLEAU XX

Bande	T	3	4	5	6
Position du maximum d'absorption	300°K	0,675	1,175	1,50	1,98
	90	0,65	1,15	1,50	1,98
Position du maximum de dichroïsme	300	0,69	1,155	—	—
	90	0,66	1,14	—	—
Intensité de l'absorption (coeff./mm.)	300	3,5	3,4	2,5	8,8
	90	2,7	3,0	1,9	8,8
Intensité du dichroïsme (ellipticité en d°/mm)	300	1,45	11,5		
	90	1,65	17,0	—	—

On voit donc que, pour les bandes (3) et (4), la variation d'intensité prime nettement le déplacement. Cependant, il faut remarquer que le pouvoir rotatoire est relativement plus sensible à une modification de la longueur d'onde caractéristique qu'à une variation de la force rotatoire. Par ailleurs, la rotation naturelle dans le vert et le violet est fortement commandée par les bandes ultra-violettes (1) et (2), dont les maxima d'absorption et de dichroïsme circulaire n'ont pas été déterminés à 90° K. Pourtant, il semble que, pour ces bandes, le déplacement doit être plus important que celui des bandes visibles et infra-rouge et que, corrélativement, leur variation d'intensité est moindre. Il est vraisemblable, par conséquent, qu'en ce qui concerne nos mesures, les deux causes que nous avons énumérées jouent simultanément, et sont d'importance à peu près égale.

Un troisième fait, que l'étude à 90° K ne permet pas encore de déceler, est la réduction de la largeur des bandes, qui, aux très basses températures, devient très sensible (les cristaux, dont la couleur change nettement, deviennent aussi beaucoup plus clairs). Malheureusement, on ne possède à ce sujet aucune donnée relative au SO_4Ni, $6H_2O$. Nos mesures sur le pouvoir rotatoire naturel font intervenir un trop petit nombre de longueurs d'ondes pour qu'une conclusion valable puisse être tirée d'un examen des courbes de dispersion rotatoire.

rouges d'être actives pour le pouvoir rotatoire moléculaire (voir, par exemple, [62], p. 312) ne sont pas valables pour le pouvoir rotatoire de structure. La meilleure preuve est l'exemple du quartz qui, à l'état cristallin, présente deux bandes actives pour le pouvoir rotatoire, dans l'infrarouge assez lointain. Ceci pose, une fois de plus, le problème de l'origine du pouvoir rotatoire de structure, que les travaux de M. Born [11] ne nous paraissent pas suffire à élucider complètement.

V. — Conclusion.

Il nous a été possible, en utilisant la théorie de la décomposition du niveau 3F de l'atome de Ni par le champ électrique cristallin, qui a été établie par MM. Bethe, Van Vleck, Penney et Schlapp de rendre compte de façon satisfaisante de nos expériences sur l'action du champ magnétique sur la rotation naturelle. L'interprétation de ces derniers résultats nous a permis, par ailleurs, de montrer la validité des formules générales sur la variation du pouvoir rotatoire sous l'action d'un champ extérieur, que nous avons données au chapitre II (formules basées sur la théorie de l'anisotropie de la rotation naturelle développée au chapitre premier).

Différentes questions restent cependant à préciser, en ce qui concerne le $SO_4Ni, 6H_2O$:

1° En ce qui concerne l'action du champ magnétique sur le pouvoir rotatoire, de grands progrès pourraient être faits s'il était possible d'étudier plus complètement la dispersion rotatoire dans le visible, de pousser les mesures dans l'ultra-violet et d'y adjoindre des mesures de dichroïsme circulaires en présence du champ magnétique.

2° Ces derniers résultats devraient être inséparables d'une étude détaillée de l'absorption jusqu'aux températures les plus basses (en l'absence et en présence du champ magnétique). En particulier, une étude intéressante serait celle de l'action du champ magnétique aux basses températures sur l'intensité et la position des bandes d'absorption.

Un tel programme est vaste et, dans l'ensemble, hérissé de difficultés expérimentales. Nous pensons cependant que la question en vaut la peine, car le $SO_4Ni, 6H_2O$ est, à notre avis, le « cristal-type » sur lequel de grands progrès peuvent être réalisés en optique et en magnéto-optique.

CHAPITRE VIII

Action d'un champ électrique sur le pouvoir rotatoire du sel de Seignette cristallisé.

(Interprétation des résultats du chapitre V)

1. Introduction. — L'interprétation de nos résultats concernant l'action du champ électrique sur le pouvoir rotatoire du sel de Seignette va nous amener à considérer un nouveau type de champ cristallin : le champ « électrostatique » produit par les interactions

entre dipôles électriques. Les caractéristiques de celui-ci ne sont pas, *a priori*, différentes de celles que nous avons considérées au cours des précédents chapitres. Mais, cette fois-ci, le champ appliqué de l'extérieur est de même nature que le champ électrique interne, et les effets en sont quelque peu différents.

L'interprétation des résultats que nous avons exposés au chapitre V se heurte indiscutablement à de très graves difficultés. Celles-ci sont de trois sortes :

a) La compréhension théorique des phénomènes « ferro-électriques » est loin d'être bien claire. Différentes théories ont été mises en avant, qui toutes paraissent un peu simplistes et, de toute façon, restent très formelles. La plupart du temps, les auteurs se laissent guider par l'analogie ferromagnétique, alors que l'expérience et ce qu'on sait de la structure du sel de Seignette montrent qu'il ne faut pas pousser trop loin cette analogie.

b) La nature même de la rotation naturelle du sel de Seignette rend difficile une application de la théorie de l'anisotropie du pouvoir rotatoire. En effet, le sel de Seignette possède très probablement un pouvoir rotatoire de structure qui se superpose au pouvoir rotatoire des molécules individuelles. La maille comprend 4 molécules, 2 à 2 antiparallèles, ce qui fait que, du point de vue qui nous occupe, la force rotatoire globale est la somme de trois forces rotatoires différentes : deux sont relatives aux orientations des molécules de la maille qui ne sont pas anti-parallèles, la troisième correspond au pouvoir rotatoire de structure.

c) La nature du dipôle électrique responsable des propriétés anormales du sel de Seignette pose le problème de la rigidité de la molécule. En effet, comme nous le verrons, tous les physiciens et minéralogistes sont d'accord pour attribuer la dipôle libre responsable de polarisation diélectrique anormale suivant OX à une liaison hydrogène qui relie un des atomes d'oxygène à une molécule d'eau. Il est à peu près impossible d'admettre qu'une rotation de ce dipôle sous l'action du champ s'accompagne d'une rotation de la molécule entière. Par suite, intimement liée au phénomène d'orientation, la déformation de la molécule sous l'action du champ électrique doit entrer en ligne de compte.

Les difficultés précédentes sont, dans l'ensemble, trop graves pour que l'on puisse espérer tenir compte de tous les phénomènes. De grosses simplifications sont nécessaires qui doivent être essentiellement choisies de façon à rendre le calcul possible et, par suite, revêtent un caractère partiellement arbitraire. Nous ne cherchons pas ici à dissimuler ce fait ; il nous a semblé, malgré tout, qu'il valait mieux tenter de voir ce que donnait le calcul, plutôt que de renoncer à expliquer les effets, en raison de l'extrême complexité des causes.

2. La déformation de la molécule sous l'action du champ et l'origine du pouvoir rotatoire du sel de Seignette. — Remarquons tout d'abord qu'il existe une certaine analogie entre la structure du sel de Seignette et celle de l'acide tartrique. Celle-ci vient d'ailleurs d'être confirmée par les récentes études aux rayons X de MM. Beevers et Stern [6]. On peut admettre que, comme dans l'acide tartrique, la plus grande partie du pouvoir rotatoire naturel est liée à une transition d'un électron $2p$ de l'atome d'oxygène d'un groupe OH [1]. Les longueurs d'onde caractéristiques du pouvoir rotatoire sont très voisines dans les deux cristaux.

Pour expliquer la variation du pouvoir rotatoire avec l'orientation du dipôle électrique, nous proposerons l'hypothèse suivante : nous supposons que l'atome d'oxygène responsable du pouvoir rotatoire est très voisin du dipôle considéré ; dans ces conditions, ce sont les atomes situés au voisinage immédiat de l'atome d'oxygène qui produisent la plus grande partie de la dissymétrie électrostatique qui est à l'origine de l'activité optique ; or, ces atomes sont suffisamment proches du dipôle pour l'accompagner plus ou moins rigidement dans ses rotations. Par conséquent, la déformation de la molécule n'a pas, sur le pouvoir rotatoire, d'effet différent de celui que produirait, sous l'action du champ électrique, une orientation de la molécule entière supposée rigide. Par ailleurs, chacun des deux types de molécules que nous avons à considérer voit son pouvoir rotatoire modifié par le champ indépendamment de l'autre. Enfin, si l'on admet que la perturbation produite par le champ n'a d'effet qu'au voisinage immédiat du dipôle, on peut également supposer que le pouvoir rotatoire de structure n'est pas modifié par l'action d'orientation et de déformation du champ électrique. C'est sur ces bases, évidemment un peu fragiles, que nous construirons notre théorie.

3. L'action du champ sur le pouvoir rotatoire. — Si nous admettons que la dispersion rotatoire dans le visible est limitée à un seul terme de Drude, comme dans le cas de l'acide tartrique, nous aurons à considérer deux valeurs différentes de la force rotatoire R correspondante, liées chacune à l'une des orientations que la molécule prend dans la maille :

$$(1) \qquad R_1^0 = \frac{3}{2}\, \mathfrak{Im} \left\{ \vec{p}_0 \cdot \vec{m}_0 \right\} \left(1 - \frac{\cos \eta_1 \cos \xi_1}{\cos \gamma} \right) = \frac{3}{2}\, \overline{R} \left(1 - \frac{\cos \eta_1 \cos \xi_1}{\cos \gamma} \right),$$

$$(2) \qquad R_2^0 = \frac{3}{2}\, \overline{R} \left(1 - \frac{\cos \eta_2 \cos \xi_2}{\cos \gamma} \right),$$

[1] On se reportera à notre travail sur l'acide tartrique, qui doit paraître prochainement au *Journal de Physique*.

où η_1, ξ_1, η_2, ξ_2 sont les angles que font avec l'axe optique les vecteurs $\vec{p}_0$ et $\vec{m}_0$ de chaque molécule, γ l'angle de ces vecteurs entre eux, et $\bar{R}$ la force rotatoire moyenne observable en solution.

Le champ qui agit effectivement sur chaque molécule est le champ de Lorentz :

$$\vec{F} = \vec{E} + \beta\vec{P}, \tag{3}$$

où β est un facteur qui, pour les gaz, vaut $\frac{4\pi}{3}$, mais qui, pour un cristal, diffère vraisemblablement de cette valeur. En général, $\vec{F}$ n'est pas parallèle à l'axe optique. Nous écrirons :

$$\vec{F} = F_1\vec{k} + F_2\vec{j}, \tag{4}$$

où $\vec{k}$ est un vecteur unitaire porté par l'axe optique et $\vec{j}$ un vecteur unitaire perpendiculaire à $\vec{k}$.

La force rotatoire R_1^0, soumise à ce champ, sera modifiée de la manière suivante :

$$\left\{ \begin{aligned} R_1 = R_1^0 + (3K_1^0 - R_1^0)[(1 - 3\,\overline{\cos^2\theta_1}) \\ + \left(1 - \frac{3}{4}\sin^2\omega\right)(1 - 3\,\overline{\cos^2\theta_2})], \end{aligned} \right. \tag{5}$$

où θ_1 et θ_2 sont les angles que font les vecteurs $\vec{k}$ et $\vec{j}$ avec le dipôle électrique de la molécule considérée ; ω est l'angle de la vibration incidente avec $\vec{j}$: nos mesures ont été effectuées en nous assurant que $\omega = 0$, ce qui correspond à une annulation de l'effet Kerr dû à $\vec{F}_2$. Nous avons, par suite :

$$R_1 = R_1^0 + (3K_1^0 - K_1^0)[2 - 3\,(\overline{\cos^2\theta_1} + \overline{\cos^2\theta_2})], \tag{6}$$

et une équation analogue pour R_2.

Soit ρ le pouvoir rotatoire, exprimé en degrés par millimètre ; son expression est la suivante :

$$\rho = 96\,\frac{\pi N}{hc}\cdot\frac{\nu^2}{\nu^2 - \nu_0^2}\cdot[R_1 + R_2 + R_3], \tag{7}$$

où nous avons désigné par R_3 la force rotatoire correspondant à la rotation de structure et par ν_0 la fréquence caractéristique (proche de celle que nous avons déterminée pour l'acide tartrique).

D'après ce que nous avons dit au § 2, on a, en présence du champ :

$$R_3 = R_3^0, \tag{8}$$

et par suite :

(9) $$\rho = \rho_0 + \Delta\rho,$$

avec :

(10) $$\rho_0 = \frac{96\pi N}{hc} \cdot \frac{\nu^2}{\nu^2 - \nu_0^2} [R_1^0 + R_2^0 + R_3^0],$$

et:

(11) $$\left\{ \begin{aligned} \Delta\rho = \frac{192\pi N}{hc} \cdot \frac{\nu^2}{\nu^2 - \nu_0^2} [3(K_1^0 + K_2^0) - (R_1^0 + R_2^0)] \\ \times \left[1 - \frac{3}{2} (\overline{\cos^2 \theta_1} + \overline{\cos^2 \theta_2}) \right]. \end{aligned} \right.$$

On vérifie que l'on a : $\Delta\rho = 0$, si :

$$\overline{\cos^2 \theta_1} = \overline{\cos^2 \theta_2} = \frac{1}{3}.$$

Il reste à calculer $\overline{\cos^2 \theta_1}$ et $\overline{\cos^2 \theta_2}$.

4. **Calcul de $\overline{\cos^2 \theta_1}$ et $\overline{\cos^2 \theta_2}$.** — Nous effectuerons le calcul de $\overline{\cos^2 \theta_1}$ et de $\overline{\cos^2 \theta_2}$ de façon classique en évaluant les expressions :

(12) $$\overline{\cos^2 \theta_1} = \frac{\int_0^\pi \cos^2 \theta e^{-a_1 \cos \theta} \sin \theta d\theta}{\int_0^\pi e^{-a_1 \cos \theta} \sin \theta d\theta},$$

(13) $$\overline{\cos^2 \theta_2} = \frac{\int_0^\pi \cos^2 \theta e^{-a_2 \cos \theta} \sin \theta d\theta}{\int_0^\pi e^{-a_2 \cos \theta} \sin \theta d\theta},$$

où nous avons posé :

(14) $$\left\{ \begin{aligned} a_1 = \frac{\mu F_1}{kT}, \\ a_2 = \frac{\mu F_2}{kT}. \end{aligned} \right.$$

Les intégrales (12) et (13) se ramènent à la fonction $B_j^2(u)$ que nous avons calculée au chapitre II, p. 189. Nous pouvons écrire en effet :

(15) $$\left\{ \begin{aligned} \overline{\cos^2 \theta_1} = L_2(a_1), \\ \overline{\cos^2 \theta_2} = L_2(a_2), \end{aligned} \right.$$

où nous avons posé :

(16) $$L_2(x) = B_\infty^{(2)}(x) = 1 - \frac{2}{x} \times \left(\coth x - \frac{1}{x} \right).$$

Enfin, en tenant compte de (11) on obtient pour $\Delta\rho$ l'expression suivante :

$$(17)\quad \left\{ \begin{aligned} \Delta\rho = & -\frac{192\pi N}{hc} \cdot \frac{\nu^2}{\nu^2-\nu_0^2}\left[3(K_1^0+K_2^0)-(R_1^0+R_2^0)\right] \\ & \times\left\{2-3\left[\frac{1}{a_1}\left(\coth a_1-\frac{1}{a_1}\right)+\frac{1}{a_2}\left(\coth a_2-\frac{1}{a_2}\right)\right]\right\}. \end{aligned} \right.$$

Le problème consiste maintenant à déterminer, en fonction du champ E, les quantités a_1 et a_2, c'est-à-dire les paramètres qui définissent le champ intérieur.

5. Calcul du champ intérieur. — 1° *Position du problème.* — Puisque l'on a :

$$(3\ bis)\qquad \vec{F}=\vec{E}+\beta\vec{P},$$

il s'agit de déterminer la polarisation en fonction du champ. On est ainsi conduit à résoudre le principal problème de la théorie des propriétés ferro-électriques du sel de Seignette : le calcul de la constante diélectrique. Plusieurs théories ont été formulées pour résoudre ce problème :

a) la théorie, dite du « champ interne », proposée par M. Mueller [68] et abandonnée depuis par son auteur. Cette théorie se laisse guider complètement, et de façon assez simpliste, par la théorie du ferro-magnétisme de Weiss.

b) La théorie dite « d'interaction » par laquelle M. Mueller a remplacé la précédente [69] et qui rejoint une théorie précédemment développée par M. Fowler [27]. Cette théorie rattache les anomalies de constante diélectrique aux propriétés élastiques très particulières du cristal, et aux propriétés piézoélectriques qui en découlent. Mais, comme le remarque M. W. P. Mason, les anomalies « ferro-électriques » du sel de Seignette sont dues essentiellement au comportement anormal de la constante diélectrique. Toutes les autres propriétés s'en déduisent de façon *tout à fait normale*. Par suite, la théorie d'interaction de M. Mueller prend les effets pour causes et doit être rejetée, d'autant plus que certaines de ses prédictions sont infirmées par l'expérience.

c) La théorie récemment développée par M. W. P. Mason [59], qui consiste en une formulation plus rigoureuse de la théorie du champ interne. Elle paraît rendre compte à peu près correctement de l'expérience, mais soulève cependant certaines difficultés (1). Nous la prendrons pourtant pour base de nos calculs, puisqu'aussi bien, nous n'avons pas le choix.

(1) Difficultés que nous lèverons en partie dans la suite (cf. p. 367).

2° *Théorie de M. Mason.* — Le dipôle qui est à l'origine des anomalies de la constante diélectrique est dû à la liaison d'une molécule d'eau à l'un des atomes d'oxygène. M. Mason admet que, dans son état non perturbé, le noyau hydrogène de cette liaison (dont la direction fait un angle d'environ 25° avec l'axe OX) est soumis à un potentiel comprenant deux minima séparés par une barrière de largeur δ. Il exprime la polarisation P sous la forme suivante :

(18) $$P = P_E + P_D.$$

P_E correspond à la polarisation produite par les élections et atomes ; elle inclut celle qui résulte d'une variation de δ sous l'action du champ. P_D est produite par le dipôle de la liaison hydrogène.

On peut admettre que P_E est proportionnelle à F. M. Mason admet la relation suivante :

(19) $$P_E = \frac{1}{\beta + \frac{4\pi}{5}} F.$$

En ce qui concerne P_D, la formule à laquelle conduit la théorie s'écrit :

(20) $$\operatorname{tgh} A_0\left(\frac{E}{\beta N\mu} + \frac{P_D}{N\mu}\right) = \frac{P_D}{N\mu},$$

où N est le nombre de dipôles par centimètre cube, et où l'on a :

(21) $$\mu = \mu_A \cos 25°,$$

μ_A étant le moment dipôlaire effectif. A_0 est une fonction de la température, qui s'exprime par la relation :

(22) $$A_0 = \frac{e\delta N\mu_A\beta \cos^2 25°}{2kT\left(1 - \frac{\beta}{\beta + \frac{4\pi}{5}}\right)},$$

et reste toujours peu différente de l'unité. Egale à 1 aux deux points de Curie, cette quantité prend une valeur maximum égale à 1,02 pour une température de 3° C environ.

Le champ interne F peut s'exprimer en fonction de E et de P_D seulement par la relation :

(23) $$F = \frac{E + \beta P_D}{1 - \frac{\beta}{\beta + \frac{4\pi}{5}}}.$$

Si l'on fait E = 0 dans l'équation (20), on obtient une expression de la polarisation spontanée P_S :

(24) $$\operatorname{tgh} \frac{A_0 P_S}{N\mu} = \frac{P_S}{N\mu}.$$

Il est toujours possible de développer le premier membre de cette équation en série, suivant les puissances de $\frac{P_s}{N\mu}$, en se limitant aux deux premiers termes, ce qui donne :

$$(25) \qquad \frac{P_s}{N\mu} = \left[\frac{3(A_0 - 1)}{A_0^3}\right]^{1/2}.$$

Les constantes qui figurent dans (20) et (22) peuvent être déterminées directement, à l'exception de β. δ se déduit des calculs de M. Huggins sur le potentiel d'un lieu hydrogène libre [31], en utilisant la valeur de la distance $O - H_2O$ mesurée à l'aide des rayons X par MM. Ubbelohde et Woodward [81]. On obtient :

$$(26) \qquad \delta = 0{,}4655 \text{ Å},$$

et, par suite :

$$(27) \qquad \mu_\perp = \frac{1}{2} e\delta = 1{,}110 \times 10^{-18}.$$

On trouve, par ailleurs :

$$(28) \qquad N = 3{,}81 \times 10^{21}.$$

La constante β est déterminée par la condition que A_0 soit égal à 1 à l'un des deux points de Curie. On trouve ainsi :

$$(29) \qquad \beta = 4{,}07,$$

valeur assez proche de $\frac{4\pi}{3}$, qui correspond à l'équation de Lorentz.

6. Discussion de la théorie de M. Mason. — Avant d'utiliser les résultats précédents, nous discuterons d'abord l'ordre de grandeur des effets prévus par la théorie que nous venons d'exposer. La valeur maximum de la polarisation spontanée conduit, comme nous l'avons dit, à adopter pour la constante A_0 une valeur maximum de 1,02 environ à 3° C. La polarisation spontanée correspondante est de l'ordre de 920 u. e. s. Par ailleurs d'après (27) et (28) on a :

$$(30) \qquad N\mu \approx 3\,700 \text{ u. e. s.}$$

Donc :

$$(31) \qquad \left(\frac{P_s}{N\mu}\right)_{max} \approx 0{,}25.$$

La valeur correspondante du champ interne est d'environ :

$$(32) \qquad F \approx \frac{\beta P_s}{1 - \beta\gamma} \approx 10^4 \text{ u. e. s.}$$

Montrons que cet ordre de grandeur rend compte de façon correcte des résultats que nous avons obtenus. En effet, le tableau VIII, p. 255, montre que la variation du pouvoir rotatoire sous l'action de la polarisation spontanée est en gros égale à la moitié de la variation totale.

Par suite, on peut écrire d'après (17) :

$$\frac{2}{x}\left(\coth x - \frac{1}{x}\right) \approx 0{,}45, \tag{33}$$

avec :

$$x \approx \frac{\mu F}{kT}. \tag{34}$$

Il vient :

$$x \approx 2{,}2; \tag{35}$$

et, par suite :

$$F \approx 10^4 \text{ u. e. s.}, \tag{36}$$

ce qui est correct.

Montrons maintenant qu'il n'en est pas de même pour la valeur de saturation que nous avons obtenue : en effet, pour que $\overline{\cos^2 \theta_1}$ et $\overline{\cos^2 \theta_2}$ soient égaux, par exemple, à 0,9, il faut que x soit de l'ordre de 10. Par suite la polarisation en présence d'un champ extérieur doit prendre une valeur 5 fois plus forte. On a donc :

$$P_D \approx N\mu \approx 3{,}7 \,.\, 10^3. \tag{37}$$

Or, pour que l'on ait seulement :

$$\frac{P_D}{N\mu} \approx 0{,}9, \tag{38}$$

il faudrait d'après (20) que l'on puisse écrire :

$$\frac{E}{\beta N\mu} \approx 0{,}5, \tag{39}$$

ce qui correspond à un champ de 7 500 u. e. s. ! Cela signifie qu'on n'atteindrait jamais la saturation avec les champs réalisables les plus élevés. On rencontre ici un désaccord complet avec les résultats expérimentaux que l'on possède sur la constante diélectrique dans les champs élevés.

Pour conserver la théorie de M. Mason, il ne reste, à notre avis, qu'une seule possibilité : il faut supposer que la « constante » A_0 définie par l'équation (22) varie avec le champ extérieur E et la température θ suivant une expression de la forme :

$$A(\theta, E) = A_0(\theta) + A_1(\theta, E). \tag{40}$$

Il suffit d'admettre que, pour $\theta = 3°$ C, $A_1(\theta, E)$ est égal à 0,45 pour un champ extérieur de 2 u. e. s. pour que l'ordre de grandeur du champ intérieur soit rétabli conformément à l'expérience.

La théorie de M. Mason, telle que nous venons de la modifier, n'est plus, somme toute, que phénoménologique ; elle fait intervenir, en effet, une fonction inconnue $A(\theta, E)$, dont les caractéristiques doivent être déduites des données expérimentales. Celles que l'on possède sur la polarisation spontanée permettent de connaître $A_0(\theta)$, tandis que $A_1(\theta, E)$ se déduit des résultats expérimentaux sur la constante diélectrique dans les champs élevés. Il convient cependant de remarquer que dans les champs très faibles, inférieurs à 5 volts/cm., la constante diélectrique qui a été mesurée par M. Mason [58] s'accorde de façon satisfaisante avec l'équation (20), ce qui montre que l'on se trouve malgré tout ici assez près de la vérité.

Il est intéressant de se demander à quoi doit être attribuée la variation de A_0 sous l'action du champ extérieur. Il nous semble que l'hypothèse la plus vraisemblable est celle d'une variation avec E de la séparation δ des barrières de potentiel de la liaison hydrogène. Cette variation est d'ailleurs admise par M. Mason, mais celui-ci l'inclut dans la polarisation P_E de façon qui nous paraît assez incorrecte.

7. **Calcul de F_1 et F_2.** — Il nous reste à déterminer, à l'aide des données que nous venons de réunir, les paramètres du champ intérieur que nous avons introduits au § 4.

Le champ appliqué E suivant l'axe optique possède sur OX et OY les composantes suivantes :

$$(41) \qquad \left\{ \begin{aligned} E_x &= E \cos V, \\ E_y &= E \sin V. \end{aligned} \right.$$

Les valeurs correspondantes du champ intérieur sont d'après (23) :

$$(42) \qquad \left\{ \begin{aligned} F_x &= \frac{E_x + \beta P_x}{1 - \beta \Big/ \left(\beta + \frac{4\pi}{5}\right)}, \\ F_y &= k_y E_y, \end{aligned} \right.$$

avec :

$$(43) \qquad k_y = 9{,}8\ (^1).$$

On a, par conséquent :

$$(44) \qquad \left\{ \begin{aligned} F_1 &= \frac{(E_x + \beta P_x)}{1 - \beta \Big/ \left(\beta + \frac{4\pi}{5}\right)} \cos V + k_y E_y \sin V, \\ F_2 &= -\frac{(E_x + P\beta_x)}{1 - \beta \Big/ \left(\beta + \frac{4\pi}{5}\right)} \sin V = k_y E_y \cos V. \end{aligned} \right.$$

(1) Cf. par exemple [15].

P_x est défini par la relation :

$$\text{(45)} \qquad \operatorname{tgh}\left\{A(\theta, E)\left[\frac{E_x}{\beta N\mu} + \frac{P_x}{N\mu}\right]\right\} = \frac{P_x}{N\mu}.$$

Au cours des expériences que nous avons effectuées, les valeurs de E que nous avons employées sont telles que E_x est tout à fait négligeable devant P_x. Nous pouvons simplifier les équations (44) et (45) de la manière suivante :

$$\text{(46)} \qquad \begin{cases} F_1 \approx N\mu \dfrac{\beta\xi(\theta, E)\cos V}{1 - \beta\Big/\left(\beta + \frac{4\pi}{5}\right)}, \\ F_2 \approx N\mu \dfrac{\beta\xi(\theta, E)\sin V}{1 - \beta\Big/\left(\beta + \frac{4\pi}{5}\right)}, \end{cases}$$

où nous avons posé :

$$\text{(47)} \qquad \xi(\theta, E) = \frac{P_x}{N\mu}.$$

$\xi(\theta, E)$ est lié à $A(\theta, E)$ par l'équation :

$$\text{(48)} \qquad A(\theta, E) = \frac{\operatorname{Arg\,th} \xi(\theta, E)}{\xi(\theta, E)}.$$

En ce qui concerne la polarisation spontanée, $\xi(\theta, E)$ doit être remplacé dans les équations précédentes par $\xi_0(\theta)$ qui est relié à $A_0(\theta)$ par une équation analogue à (48). On déduit de (14) et (46) :

$$\text{(49)} \qquad \begin{cases} a_1 = \dfrac{N\mu^2\beta\xi(\theta, E)\cos V}{kT\left[1 - \beta\Big/\left(\beta + \frac{4\pi}{5}\right)\right]}, \\ a_2 = \dfrac{N\mu^2\beta\xi(\theta, E)\sin V}{kT\left[1 - \beta\Big/\left(\beta + \frac{4\pi}{5}\right)\right]}. \end{cases}$$

8. Comparaison avec l'expérience. — 1° *Variation du pouvoir rotatoire avec la température.* — Nous écrirons pour plus de commodité l'équation (11) sous la forme :

$$\text{(50)} \qquad \Delta\rho = \Delta\rho_\infty\left[1 - \frac{3}{2a_1}\left(\coth a_1 - \frac{1}{a_1}\right) - \frac{3}{2a_2}\left(\coth a_2 - \frac{1}{a_2}\right)\right],$$

où nous avons posé :

$$\text{(51)} \qquad \Delta\rho_\infty = -\frac{384\pi N}{hc} \cdot \frac{\nu^2}{\nu^2 - \nu_0^2}\left[3(K_1^0 + K_2^0) - (R_1^0 + R_2^0)\right].$$

D'après les résultats expérimentaux (cf. p. 255) on a pour les deux radiations que nous avons utilisées :

TABLEAU XXI

λ mμ	546	578
$\Delta\rho_\infty \approx$	— 3,03	— 2,65

Toutes les constantes qui figurent dans les équations (49) et (50) étant connues, on peut calculer pour toutes les températures, à partir de $A_0(\theta)$, la variation $\Delta\rho_s$ de la rotation naturelle due à la polarisation spontanée. Ce sont ces valeurs calculées qui ont été utilisées pour tracer la courbe II de la figure 38, p. 252, en même temps que les points expérimentaux. On voit que l'accord avec l'expérience est excellent.

2° *Variation du pouvoir rotatoire sous l'action du champ extérieur.* — Pour ajuster les formules générales (48), (49) et (50) aux

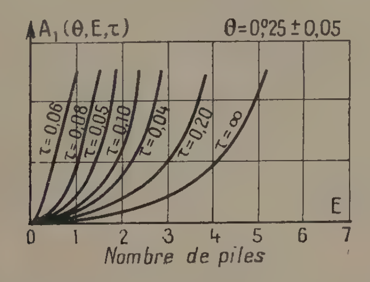


Fig. 47. — Représentation de $A_1(\theta, E, \tau)$ en fonction de E, pour $\theta = 0°25 \pm 0{,}05$ et différentes valeurs de τ. (L'échelle des ordonnées est de 0,2 par carreau).

données expérimentales, il faut connaître la fonction $A_1(\theta, E)$, qui dépend d'ailleurs également du temps de charge τ. Nous avons déterminé cette fonction pour les diverses valeurs de τ que nous avons utilisées. La figure 47 représente $A_1(\theta, E)$ en fonction de E pour $\theta = 0°3$; les valeurs correspondantes de $\Delta\rho$ sont celles qui ont été utilisées pour tracer les courbes de la figure 39, p. 254, où se trouvent en

même temps les points expérimentaux. L'accord est également très satisfaisant.

Nous tenons cependant à souligner que cet accord est purement formel. En effet, pour que la comparaison entre la théorie et l'expérience puisse être réellement probante, il faudrait que $A_1(\theta, E)$ soit déterminé de façon indépendante, à partir des données expérimentales sur la polarisation dans les champs élevés par exemple. Malheureusement, on ne possède pas de données très précises à ce sujet, surtout lorsque des valeurs finies du temps de charge τ sont utilisées.

9. Conclusion. — Parmi les multiples possibilités qui se présentaient à nous pour interpréter les résultats assez complexes que nous avons exposés au chapitre V, celle que nous avons choisie, en grande partie pour simplifier l'analyse, s'accorde de façon satisfaisante avec l'expérience. Cependant il convient de remarquer qu'étant donné le nombre élevé de paramètres dont nous disposions, cet accord n'a qu'une signification très relative (sauf peut-être en ce qui concerne la variation du pouvoir rotatoire sous l'influence de la polarisation spontanée, qui s'accorde bien avec les résultats obtenus indépendamment par M. Mason).

Des résultats plus précis que ceux que l'on possède actuellement sur la polarisation diélectrique dans les champs élevés (pour des durées de charge assez courtes) permettraient vraisemblablement de restreindre beaucoup l'arbitraire de ces paramètres. Cependant, il faut prendre en considération l'état peu satisfaisant des théories actuelles de la « ferro-électricité » du sel de Seignette, et la complexité des phénomènes de polarisation rotatoire dans ce cristal (superposition des rotations moléculaires et de structure ; action déformatrice et orientatrice du champ électrique interne, etc...). Il nous paraît donc difficile d'aller beaucoup plus loin, actuellement, dans la théorie des phénomènes dont nous venons de rendre compte.

CONCLUSIONS

Arrivé au terme de cet exposé, nous voudrions examiner, d'une part, si le but que nous nous étions assigné a été atteint, d'autre part, ce qu'il est encore possible de faire dans ce domaine.

L'anisotropie moléculaire du pouvoir rotatoire joue un rôle important dans les phénomènes d'action d'un champ extérieur sur la rotation naturelle : l'interprétation théorique des trois phénomènes que nous avons mis en évidence au cours de ce travail l'a montré. Qu'il ait été possible d'intégrer ces phénomènes, si différents l'un de l'autre, dans le cadre général d'une théorie unique, basée sur la notion d'anisotropie moléculaire du pouvoir rotatoire, est, à notre avis, une preuve de l'existence de cette propriété, peut-être plus forte encore que la preuve directe constituée par l'étude de l'acide tartrique.

Cependant, l'activité optique est une fonction si sensible aux moindres modifications extérieures (déformations de la molécule, action de la température et du solvant, etc...) qu'il est difficile de dire si les calculs que nous avons faits qui, si compliqués soient-ils, restent schématiques en regard de la complexité réelle des phénomènes, ont pu tenir compte de la plus grande partie des faits. Il est même probable que non. Une pure anisotropie de la rotation naturelle, qui se manifesterait, par exemple, dans un milieu formé de molécules allongées dont les axes seraient parallèles entre eux et bien indépendants les uns des autres, appartient au domaine de l'utopie. Les phénomènes de la physique moléculaire, comme ceux de toutes les branches non macroscopiques de la physique, s'enchevêtrent inextricablement. On en isole un, et on espère que l'influence des autres est négligeable. C'est, ou ce n'est pas, le cas. Seul un faisceau d'évidences convergentes peut le prouver : il n'est pas toujours facile de les rassembler.

Naturellement, nos formules théoriques, dans l'ensemble, représentent correctement le résultat de nos expériences ; mais nous ne croyons pas que les théories aient un caractère univoque. Il faudrait expérimenter longtemps et dans des conditions très diverses pour acquérir la certitude qu'une formule mathématique constitue la solution unique d'un problème posé par l'expérience. Ceci nous amène naturellement à parler de ce qu'il est encore possible de faire dans le domaine couvert par notre étude.

L'anisotropie de la rotation naturelle n'apparaît que dans les milieux où règne une orientation spontanée (cristaux) ou induite (action d'un champ extérieur) : on ne sort pas de cette alternative.

1) En ce qui concerne les cristaux, nous pensons qu'il serait possible d'étudier d'autres cristaux que l'acide tartrique, à maille relativement simple. Les sucres, dont certains ne possèdent, eux aussi, que deux molécules par maille, constituent, à notre avis, un matériel de choix. Ils possèdent également l'avantage que le calcul du pouvoir rotatoire proprement dit — indépendamment de son anisotropie — se présente de façon assez simple, comme l'a montré le travail de MM. Gorin, Kauzmann et Walter [29].

2) En ce qui concerne les substances mésomorphes douées de pouvoir rotatoire, la voie est à peine ouverte et riche de possibilités. (Cf. p. 343).

3) L'étude des cristaux paramagnétiques actifs aux basses températures n'offre malheureusement, en dehors des sels de Ni, que peu de possibilités, en raison des difficultés que nous avons signalées p. 222. Par contre, l'action d'un champ électrique aux basses températures, sur les cristaux formés de molécules polaires devrait donner des résultats intéressants. Il existe, dans ce cas, beaucoup moins d'objections en ce qui concerne la stabilité et les possibilités de dédoublement des substances, puisque la plus grande partie des molécules actives est très fortement polaire. L'action du champ électrique pourrait même être tentée sur des liquides à la température ordinaire, puisque si, pour la carvone, les effets sont à la limite des erreurs expérimentales, il est possible de trouver des liquides aussi fortement polaires, mais beaucoup plus actifs (1).

Les questions soulevées par ces recherches ne peuvent d'ailleurs être séparées du problème plus général posé par l'étude moderne de l'activité optique. Celle-ci a été, dans le passé, principalement orientée vers l'obtention de résultats expérimentaux sur la valeur du pouvoir rotatoire des liquides. Sans nier l'intérêt de ces mesures, qui fournissent des possibilités d'identification des substances, et une indication (purement négative d'ailleurs) sur la structure, on peut dire que cette méthode est maintenant complètement dépassée. En raison de l'absence totale de vues théoriques pour les accompagner, ces expériences sont actuellement presque inutilisables pour la compréhension des phénomènes d'activité optique. Les théories ont fait, depuis une quinzaine d'années, de grands progrès, qui ne sont d'ailleurs pas suffisants. Mais le problème qui se trouve posé maintenant est le suivant : il faut adapter mutuellement l'expérience et la théorie et les faire avancer de front, pour tirer de leur comparaison des résultats utilisables sur la structure moléculaire.

Précisons d'ailleurs notre pensée : il est peu vraisemblable que la

(1) M. F. Wolfers nous en a donné récemment quelques exemples.

mesure et le calcul du pouvoir rotatoire permettent un jour de fixer la « configuration absolue » d'une molécule. Tout au plus, pourront-ils confirmer les résultats obtenus par d'autres méthodes. La détermination des structures cristallines au moyen des rayons X a fait, ces dernières années, de tels progrès qu'il est maintenant possible de fixer complètement la structure des cristaux actifs. De son côté, la spectroscopie moléculaire commence, elle aussi, à aborder l'étude des molécules relativement compliquées que sont les molécules actives. Reste à déterminer ce que M. Debye a appelé la « structure électrique » de la molécule. La détermination du pouvoir rotatoire peut alors se montrer précieuse. Il n'est pas douteux, par exemple, que les nombreuses recherches qui ont été faites sur le méthyléthyl-carbinol ont permis d'obtenir des résultats importants sur les ellipsoïdes de polarisabilités des groupes, leurs orientations mutuelles, la place des moments électriques de polarisation et des moments magnétiques orbitaux, etc... Cependant, et c'est ce qui explique à notre avis le caractère inachevé et encore discutable des calculs effectués sur cet alcool, peu de progrès peuvent être espérés si l'on se borne aux liquides. Il faudrait conjuguer l'étude du cristal et celle de la solution correspondante.

A ce point de vue, il nous semble que le calcul du pouvoir rotatoire des cristaux actifs n'est pas aussi limité qu'on pourrait le croire par la complexité des mailles de la plupart d'entre eux. Des cristaux dont le motif comprend trois ou quatre molécules (et ce sont les plus nombreux) *ne sont pas*, a priori, *inaccessibles au calcul*. Il suffirait de posséder suffisamment de résultats expérimentaux. Un cristal dont on connaîtrait, par exemple, la structure aux rayons X, et (dans les deux états, liquide et cristallin) la dispersion, l'absorption, la dispersion rotatoire et le dichroïsme circulaire dans un domaine spectral raisonnablement étendu (visible et ultra-violet jusqu'à 2 200 Å par exemple) pourrait être étudié par le calcul, même s'il comportait quatre molécules par maille.

C'est pourquoi nous pensons que, du point de vue du problème général de l'activité optique, notre théorie de l'anisotropie moléculaire de la rotation naturelle, et nos exemples concrets d'interprétation des propriétés rotatoires les plus complexes à la lumière de cette théorie n'auront pas été inutiles.

Bien entendu, nous sommes conscient de l'insuffisance et des nombreuses imperfections de notre travail : celles-ci ont été multipliées, d'ailleurs, par l'étendue du domaine embrassé. Mais peut-être, et c'est sur cet espoir que nous terminerons, le nombre même de ces imperfections contribuera-t-il à susciter de nouvelles recherches et de nouveaux résultats.

INDEX BIBLIOGRAPHIQUE

1. E. Bauer. — *Cah. de Phys.*, 1944, n° 20, 1 ; n° 21, 37 ; 1945, n° 27, 33.
2. C. O. Beckmann et K. Cohen. — *J. Chem. Phys.*, 1936, **4**, 784 ; 1938, **6**, 163.
3. J. Becquerel. — *Proc. Akad. Amst.*, 1930, **33**, 913 ; J. Becquerel et W. J. de Haas. — *Proc. Akad. Amst.*, 1930, **33**, 926, 937.
4. C. A. Beevers et W. Hughes. — *Proc. Roy. Soc.*, 1941, **177**, 251.
5. C. A. Beevers et H. Lipson. — *Z. f. Krist.*, 1932, **83**, 134.
6. C. A. Beevers et F. Stern. — *Nature*, 1948, **162**, 854.
7. H. Bethe. — *Ann. der Phys.*, 1929, **3**, 133.
8. M. Betti. — *Trans. Farad. Soc.*, 1930, **26**, 337.
9. B. Bleaney et F. Simon. — *Trans. Farad. Soc.*, 1939, **35**, 1205 ; B. Bleaney et R. A. Hull. — *Proc. Roy. Soc.*, 1941, **178**, 74.
10. M. Born. — *Ann. der Phys.*, 1918, **55**, 177.
11. M. Born. — *Zeits. f. Phys.*, 1922, **8**, 390.
12. H. Bouasse. — *Optique cristalline*. Delagrave, Paris.
13. C. Briot. — *Essai sur la théorie mathématique de la lumière*, **4**, chap. III. Paris, 1864.
14. G. Bruhat. — *Traité de Polarimétrie*, Ed. *Rev. d'Opt.*, Paris, 1930.
15. W. G. Cady. — *Piezoelectricity*. Mc Graw-Hill, New-York, 1946.
16. L. Chaumont. — *Ann. de Phys.*, 1915, **4**, 124.
17. H. Chipart. — *Théorie gyrostatique de la lumière*. Gauthier-Villars, Paris, 1904.
18. E. U. Condon. — *Rev. of Mod. Phys.*, 1937, **9**, 432.
19. E. U. Condon, W. Altar et H. Eyring. — *J. Chem. Phys.*, 1937, **5**, 753.
20. M. Courtines. — *Ann. de Phys.*, 1937, **8**, 5.
21. P. Debye. — *Phys. Zeits.*, 1935, **36**, 100.
22. M. Delépine et R. Charonnat. — *Bull. Soc. Fr. Min.*, 1930, **53**, 73 ; M. Delépine. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1934, **1**, 1256.
23. H. Dufet. — *J. de Phys.*, 1904, **3**, 757.
24. G. Dupouy. — *Ann. de Phys.*, 1931, **15**, 495.
25. M. Faraday. — *Exp. researches in electr.*, **3**, 11.
26. G. Foex. — *Trans. Farad. Soc.*, 1933, **29**, 958.
27. R. H. Fowler. — *Proc. Roy. Soc.*, 1935, **149**, 1.
28. G. Friedel. — *Ann. de Phys.*, 1922, **18**, 273.
29. E. Gorin, W. Kauzmann et J. Walter. — *J. Chem. Phys.*, 1939, **7**, 327.
30. G. Gouy. — *J. de Phys.*, 1885, **4**, 149.
31. M. L. Huggins. — *J. Phys. Chem.*, 1936, **40**, 723.
32. F. M. Jæger, J. Ter Berg et P. Terpstra. — *Proc. Akad. Amst.*, 1937, **40**, n° 7.
33. R. B. Janes. — *Phys. Rev.*, 1935, **48**, 78.
34. C. H. Johnson. — *Trans. Farad. Soc.*, 1932, **28**, 845.
35. H. Kammerlingh Onnes et W. J. de Haas. — Comm. Phys. Lab. Univ. Leiden, 1924.
36. J. G. Kirkwood. — *J. Chem. Phys.*, 1937, **5**, 479.

37. H. A. KRAMERS. — *Proc. Akad. Amsterdam*, 1930, **33**, 971.
38. K. S. KRISHNAN, N. C. CHAKRAVORTY et S. BANERJEE. — *Phil. Trans.*, 1933, **232** A, 99.
39. K. S. KRISHNAN et A. MOOKHERJI. — *Phil. Trans.*, 1938, **237** A, 135.
40. K. S. KRISHNAN, A. MOOKHERJI et A. BOSE. — *Phil. Trans.*, 1939, **238** A, 125.
41. W. KUHN et K. FREUDENBERG. — Drehung der Polarisation-ebene des Lichtes. *Hand- und Jahrbuch der Chem. Phys.*, **8**, III.
42. J. KUNZ et S. H. BABCOCK. — *Phil. Mag.*, 1936, **22**, 616.
43. J. KUNZ et R. G. LA BAW ; E. B. LUDLAM, A. W. PRYDE et H. GORDON RULE. — *Nature*, 1937, **140**, 194.
44. P. LANGEVIN. — *J. de Phys.*, 1905, **4**, 678 ; *Ann. de Chim. et Phys.*, 1905, **5**, 70.
45. O. LAPORTE. — *Z. f. Phys.*, 1928, **47**, 761.
46. O. LEHMANN. — *Flüssige Kristalle*, Leipzig, 1904 ; *Die Neue Welt der flüssigen Kristalle*, Leipzig, 1911.
47. M. LÉVY. — *C. R. Ac. Sc.*, 1948, **226**, 652.
48. M. LÉVY. — *C. R. Ac. Sc.*, 1948, **227**, 278.
49. M. LÉVY. — *C. R. Ac. Sc.*, 1948, **227**, 1218.
50 M. LÉVY. — *C. R. Ac. Sc.*, 1949, **228**, 1000.
51. L. LONGCHAMBON. — *Thèse Paris*, 1923.
52. L. LONGCHAMBON. — *C. R. Ac. Sc.*, 1924, **178**, 1828.
53. T. M. LOWRY. — *Optical Rotatory Power*, Londres, 1935.
54 R. DE MALLEMANN. — *Ann. de Phys.*, 1924, **2**, 137 ; 1925, **4**, 456.
55. R. DE MALLEMANN. — *Trans. Farad. Soc.*, 1930, **26**, 281.
56. R. DE MALLEMANN. — *C. R. Acad. Sc.*, 1931, **193**, 729.
57. R. DE MALLEMANN, P. GABIANO et F. SUHNER. — *C. R. Acad. Sc.*, 1936, **202**, 837.
58. W. P. MASON. — *Phys. Rev.*, 1940, **58**, 747.
59 W. P. MASON. — *Phys. Rev.*, 1947, **72**, 854.
60. J. P. MATHIEU. — *C. R. Acad. Sc.*, 1938, **206**, 1890.
61. J. P. MATHIEU. — *Bull. Soc. Fr. Minér.*, 1938, **61**, 174.
62. J. P. MATHIEU. — *Les th. mol. du pouv. rot. nat.*, C. N. R. S., Paris, 1946.
63. J. P. MATHIEU et H. FARAGGI. — *Rev. d'Opt.*, 1938, **17**, 11.
64. J. P. MATHIEU et G. VULDY. — *C. R. Acad. Sc.*, 1946, **222**, 223.
65. C. MAUGUIN. — *C. R. Acad. Sc.*, 1911, **152**, 1680.
66. C. MAUGUIN. — Cristaux liquides. *Traité de Chimie Organique* de V. Grignard, 1935, **1**, 81.
67. A. MC LEAN. — *J. Chem. Soc.*, 1931, 674, 2652 ; 1932, 1400, 1409, 2332 ; 1933, 376, 1217 ; 1934, 351.
68. H. MUELLER. — *Phys. Rev.*, 1935, **47**, 175.
69. H. MUELLER. — *Phys. Rev.*, 1940, **57**, 829 ; 1940, **58**, 565, 805.
70. C. W. OSEEN. — *Fortschr. der Chem., Phys., phys. Chem.*, **20**, Cahier 2, 1929 ; *Trans. Farad. Soc.*, 1933, **29**, 883.
71. M. PAUTHENIER. — *Ann. de Phys.*, 1920, **14**, 239.
72. H. C. POCKLINGTON. — *Phil. Mag.*, 1901, **2**, 368.

73. J. Rabinovitch. — *Rev. d'Opt.*, 1936, **15**, 63 ; *Ann. de Phys.*, 1940, **13**, 476.
74. F. Reinitzer. — *Wien. Monatschr. f. Chem.*, 1888, **9**, 421.
75. L. Rosenfeld. — *Zeits. f. Phys.*, 1929, **52**, 161.
76. H. G. Rule. — *J. Chem. Soc.*, 28 mémoires de 1924 à 1934 ; cf. détail dans [**53**], 350.
77. R. Schlapp et W. G. Penney. — *Phys. Rev.*, 1932, **42**, 666.
78. F. G. Slack et P. Rudnick. — *Phil. Mag.*, 1939, **28**, 241.
N. Underwood, F. G. Slack et E. B. Nelson. *Phys. Rev.*, 1938, **54**, 355.
L. R. Ingersoll, P. Rudnick, F. G. Slack et N. Underwood. — *Phys. Rev.*, 1940, **57**, 1145.
W. C. Knopf et W. C. Gilmore. — *J. opt. Soc. Amer.*, 1942, **32**, 619.
P. Rudnick et L. R. Ingersoll. — *J. opt. Soc. Amer.*, 1942, **32**, 622.
79. F. G. Slack, R. T. Lageman et N. Underwood. — *Phys. Rev.*, 1938, **54**, 358.
F. Rudnick, F. G. Slack et J. O'Connor. — *Phys. Rev.*, 1940, **58**, 1003.
80. R. Tréhin. — *Ann. de Phys.*, 1945, **20**, 372.
81. A. R. Ubbelohde et I. Woodward. — *Proc. Roy. Soc.*, 1946, **185**, 448, 465.
82. J. H. van Vleck. — *Theory of electric and magnetic susceptibilities*, Oxford, 1932 ; *Ann. Inst. Poincaré*, 1947, **10**, 57.
83. J. H. van Vleck. — *Phys. Rev.*, 1932, **41**, 208.
84. G. Vieth. — *Phys. Zeits.*, 1910, **11**, 526.
85. W. Voigt. — *Göt. Nachr.*, 1892, 400 ; 1904, 1 ; *Phys. Zeits.*, 1905, **6**, 672, 787, 818 ; *Ann. der Phys.*, 1905, **18**, 645.
86. W. Voigt. — *Magneto- und Elektrooptik*. Leipzig, 1910, 10.
87. D. Vorlander. — *Z. Phys. Chem.*, 1911, **75**, 641.
88. G. Vuldy. — *C. R. Acad. Sc.*, 1949, **228**, 1414.

SUR LES SPECTRES DE VIBRATION ET D'ABSORPTION ÉLECTRONIQUE D'UN SEL DE TERRES RARES

Par J.-P. MATHIEU
Laboratoire des Recherches Physiques de la Sorbonne.

SOMMAIRE. — Le spectre de Raman de monocristaux du nitrate double de néodyme et de zinc donne des indications sur la structure de ce composé et montre des relations avec le spectre d'absorption électronique que ce composé possède dans le visible.

Les nitrates doubles de formule générale $(NO_3)_{12}M_2M'_3$, $24H_2O$, où M désigne un métal de terres rares, M′ un métal bivalent (Mg, Zn, Co...) sont tous isomorphes. Certains s'obtiennent aisément en beaux cristaux ; c'est le cas du composé $(NO_3)_{12}Nd_2Zn_3$, $24H_2O$, qui a fait, avec le sel de magnésium correspondant, l'objet de notre étude.

*
* *

I. — Faute de connaître la structure cristalline de ces sels au moyen des rayons X, on peut tirer de l'examen de diverses propriétés optiques certains renseignements relatifs à la disposition des ions. La forme des cristaux (1) a pour groupe de symétrie $3\,2/m(D_{3d})$. Nous n'avons pas trouvé de pouvoir rotatoire suivant l'axe, contrairement à ce qui a été dit (2). La biréfringence des cristaux est négative et faible : la méthode des spectres cannelés nous a donné la valeur $n_0 - n_e = 0{,}01$ entre 0,60 et 0,65 μ. Ce dernier fait montre que les plans des ions NO_3 ne sont ni tous parallèles à l'axe optique, ni tous normaux à cet axe comme dans les nitrates de sodium et de potassium.

Nous avons étudié l'effet Raman transversal de ces cristaux, en les éclairant dans une direction parallèle ou normale à l'axe optique par de la lumière naturelle ou polarisée et en séparant la lumière diffusée en ses composantes principales. Le tableau I donne les nombres

d'ondes ν_R des raies observées, des indications sur leurs intensités et leurs types de symétrie dans la notation de Placzek. Dans le groupe 3 2/m, seules sont actives en effet Raman les vibrations fondamentales des types A_{1g} et E_g. Il leur correspond des tenseurs de polarisabilité dont les carrés des composantes forment des tableaux d'intensité qui ont la forme la plus générale suivante :

$$A_{1g} \begin{vmatrix} a^2 & 0 & 0 \\ 0 & a^2 & 0 \\ 0 & 0 & b^2 \end{vmatrix} \qquad E_g \begin{vmatrix} c^2 & c^2 & d^2 \\ c^2 & c^2 & d^2 \\ d^2 & d^2 & 0 \end{vmatrix}.$$

A chacune des raies observées, il est possible de faire correspondre un des deux tableaux d'intensités précédents, avec des valeurs relatives des coefficients indiquées dans la 3e colonne du tableau I, ce qui s'accorde avec la symétrie 3 2/m du cristal, mais serait également compatible avec d'autres groupes ternaires.

L'hypothèse la plus simple que l'on puisse faire sur la structure des nitrates doubles est que la maille cristalline contient les divers composants en quantités représentées par la formule chimique (Z = 1) ; cette supposition est conciliable avec l'un des groupes infinis H 3 m, C 3 m ou R 3 m, isomorphes du groupe 3 2/m. Dans ce cas, les douze ions NO_3 *peuvent* ne former qu'une famille et ne possèdent plus alors aucun élément de symétrie. Les quatre vibrations fondamentales ν_1 (1 050) et ν_2 (830) simples, ν_3 (1 400) et ν_4 (700) doubles que possède un ion NO_3 en forme de triangle équilatéral centré (symétrie 6 2 m), donnent six vibrations simples par cessation de dégénérescence, lorsque les éléments de symétrie disparaissent. Chaque vibration simple, se répétant par rapport à tous les éléments de symétrie du cristal dans les douze ions homologues, doit produire par couplage (3) des vibrations de tous les types qui peuvent exister dans le cristal ; en particulier, chacune d'elles donne une vibration de type A_{1g} et deux vibrations de type E_g actives dans l'effet Raman (4). Le tableau I indique la filiation des fréquences observées : on observe bien six groupes de raies correspondant chacun à une vibration simple de l'ion NO_3 ; mais ces groupes ne contiennent jamais plus de deux raies, une des raies E_g prévues manque toujours. Toutefois, il faut remarquer que deux raies de même type n'auraient pu être séparées dans les conditions de nos expériences, si la différence de leurs nombres d'onde n'atteint pas 5 cm^{-1}. La disposition des ions NO_3 sur laquelle nous avons raisonné n'est pas la seule qui soit compatible avec le groupe de symétrie du cristal ; mais la cessation de dégénérescence des vibrations ν_3 et ν_4 rend certaine la perte de la symétrie ternaire pour l'ion NO_3, et la relation $b^2 \neq a^2$ pour la

raie 1047 montre que les plans de ces ions doivent être inclinés sur l'axe du cristal.

Outre les raies précédentes, qui forment le spectre des vibrations « internes », il en existe, au-dessous de 250 cm^{-1}, qui correspondent aux vibrations « externes » de la maille dans lesquelles tous les atomes d'un même ion ou d'une même molécule exécutent des mouvements d'ensemble.

* * *

II. — Les travaux de l'école de Göttingen (2, 5, 6) ont montré que le spectre de raies d'absorption que possèdent dans le visible la plupart des sels de terres rares cristallisés pouvait s'interpréter de la façon suivante : les raies les plus intenses, de fréquence ν_e, sont dues à des transitions électroniques à l'intérieur de la couche $4f$, soumises à l'action du champ cristallin ; un grand nombre de raies plus faibles, qui répètent les raies ν_e à des intervalles réguliers, ont été attribuées à des fréquences de combinaison $\nu_e + \nu_v$, ν_v désignant diverses fréquences de vibration du cristal. Cette conclusion a été fondée, pour ce qui est des vibrations internes, sur la concordance entre l'ordre de grandeur des fréquences ν_v et celui des fréquences moyennes observées dans le spectre d'absorption infrarouge ou dans le spectre de Raman pour les molécules ou les ions complexes en solution. En ce qui concerne les vibrations externes, on a observé sur les cristaux de $(NO_3)_{12}Nd_2Zn_3$, $24H_2O$ un spectre de réflexion infrarouge riche en bandes dans la région 160-400 cm^{-1} (2), sans qu'une correspondance numérique ait pu être établie entre les fréquences ν_v et celles de ces bandes.

Le tableau I permet de comparer les fréquences ν_v déduites du spectre d'absorption électronique à celles des raies de Raman du même cristal. Pour les raies internes, on trouve une analogie étroite, qui ne laisse aucun doute sur l'exactitude de l'interprétation donnée par les auteurs allemands. Mais cette analogie ne se maintient pas dans le domaine des vibrations externes. Ce fait peut se comprendre si l'on se rappelle, par exemple, que le spectre infrarouge et le spectre de Raman d'un cristal du groupe 3 2/m ne doivent avoir en principe aucune fréquence commune ; mais que, dans le cas actuel, les vibrations internes de ces deux spectres se déduisant comme on l'a vu de celles des ions NO_3 et des molécules d'eau, leurs fréquences pourront en fait être très voisines, sans que la ressemblance qui en résulte ait de raison de subsister pour les vibrations externes. On peut conclure du tableau I que dans l'ensemble les fréquences ν_v ne coïncident probablement pas avec les fréquences ν_R. On ne sait pas si ces fréquences coïncident avec celles des bandes d'absorption infrarouge. Les règles de sélection relatives aux combinaisons $\nu_e + \nu_v$ restent encore à établir.

TABLEAU I

ν_R en cm^{-1}		Intensité [1]	Type	ν_v (5)	ν_v (6)	Intensité
—		—	—	—	—	—
43		f	E $c^2 > d^2$			
58		f	E $c^2 > d^2$			
71		F	A $b^2 \geqslant a^2$			
78		F	E $c^2 > d^2$	76	76	
101		f	E $c^2 \geqslant d^2$	103	99	f
112		m	E $c^2 \# d^2$			
116		F	A —			
127		F	A $a^2 \# 0$		127	f
137		F	E $C^2 \# d^2$	133		
				152	149	m
170		f	A	167	165	F
				177	175	F
182		m	E $c^2 < d^2$		185	m
					195	m
					202	F
220		f	A	207	208	
				234	231	F
360		f, large	A			
719	ν_4	m	E $c^2 > d^2$	716		m
726	ν_4	f	A	725		f
749	ν_4	m	E $c^2 < d^2$	746		m
760	ν_4	tf				
808	ν_2	tf		815		tf
				825		tf
1 043	ν_1	m	E $c^2 \leqslant d^2$	1 046		F
1 047	ν_1	F	A $b^2 \# a^2$	1 051		F
1 310	ν_3	f, large	A $b^2 < a^2$	1 310		f
1 453	ν_3	F	E $c^2 \# d^2$	1 430		f
1 485	ν_3	F	A $b^2 < a^2$	1 460		f
1 635	H_2O	m	A $b^2 \# a^2$	(1 640) [2]		

[1] Notations : F = forte, m = moyenne, f = faible, tf = très faible.
[2] Dans le nitrate de néodyme.

BIBLIOGRAPHIE

(1) P. Groth. — *Chemische Kristallographie*, II, 158.
)2) K. H. Hellwege. — *Zeits. für Physik*, 1939, **113**, 192.
(3) J. Cabannes et R. Aynard. — *Journal de Physique*, 1942, **3**, 137.
(4) L. Couture et J.-P. Mathieu. — *Journal de Physique*, 1949, **10**, 145.
(5) H. Ewald. — *Ann. der Physik*, 1939, **34**, 209.
(6) A. Hellwege. — *Ann. der Physik*, 1940, **37**, 226.

Le Gérant : G. Masson.

DÉPÔT LÉGAL : 1950, 2e TRIMESTRE, No D'ORDRE 1105, MASSON ET Cie, ÉDITEURS, PARIS.
BARNÉOUD FRÈRES ET Cie, IMPRIMEURS (31.0566), LAVAL, No 2161. — 6-1950.

SUR QUELQUES SCHÉMAS DE DÉSINTÉGRATION PAR LA MÉTHODE DES COINCIDENCES

Par G. A. RENARD

Assistant au Laboratoire de Chimie Nucléaire du Collège de France.

SOMMAIRE. — L'étude des schémas de désintégration permet la connaissance de divers niveaux d'énergie des noyaux et participe ainsi de la spectroscopie nucléaire.

Nous nous sommes attachés à l'étude des schémas de désintégration de divers nuclides. Pour cela nous avons utilisé entre autres la méthode des coïncidences.

Dans une première partie nous avons rappelé le principe, la théorie des mesures, les limites et tendances d'utilisation de la méthode. Dans une seconde partie, nous avons discuté de la pratique des mesures.

La radioactivité de ^{52}V a été étudiée : nous avons mis en évidence un groupe d'électrons mous. Ces électrons ne sont pas couplés aux rayons β. Un schéma de désintégration a été proposé pour interpréter l'origine de ces électrons : transition isomérique du ^{52}V avec la période de 3,74 min. ; la transition conduisant au ^{52}Cr ayant une période de 2,5 min. et étant en équilibre de régime avec celle de la transition isomérique. Le rayonnement γ de cette transition aurait une énergie de 250 keV environ et serait presque entièrement ou totalement converti.

Nous avons également étudié le nuclide ^{198}Au. La simplicité de son spectre a été confirmée par nos mesures de coïncidences β-γ. Les coïncidences γ-γ montrent qu'un seul rayon γ de 0,4 MeV suit la décroissance. Ce rayon γ est converti, le coefficient de conversion interne de ce rayon γ a été trouvé égal à $\sim$ 5 o/o en bon accord avec les déterminations d'autres auteurs. Sur la possibilité de désintégration par capture K nous avons effectué diverses expériences par la méthode d'absorption et de réflexion sélective, ainsi qu'avec la méthode du compteur proportionnel. La capture K si elle existe est de l'ordre de 1 o/o du nombre de désintégrations.

Dans le cours de notre travail nous avons été amenés à établir la courbe d'efficacité des compteurs à rayons γ, à paroi d'Al, Cu, Au, dans le domaine d'énergie 0,4-3 MeV, par la méthode des coïncidences et des mesures absolues directes. Nous avons utilisé les divers rayonnements des nuclides : ^{52}V, ^{28}Al, ^{198}Au, ^{61}Cu, ThC″. La connaissance de l'efficacité peut donner une présomption de validité d'un schéma de désintégration.

INTRODUCTION

Un nuclide, abstraction faite du phénomène de radioactivité, peut se trouver dans divers états discrets d'énergie. L'état d'énergie minimum est l'état fondamental. Un noyau dans un état excité reviendra à son état fondamental en libérant en un ou plusieurs sauts l'énergie supplémentaire qu'il possède ; ces sauts déterminent des niveaux d'énergie.

Entre autres, la désintégration d'un noyau radioactif A en noyau B par émission d'une particule P, peut laisser le noyau résiduel dans un état excité instable. Ce noyau peut libérer cette énergie supplémentaire par l'émission d'un ou plusieurs quanta et ainsi retrouver son état fondamental.

On a :

$$A \longrightarrow B^* + P$$
$$B^* \longrightarrow B + \gamma$$

L'étude des schémas de désintégration participe ainsi de la spectroscopie nucléaire.

La spectroscopie nucléaire, branche de la physique nucléaire, jusqu'à maintenant, n'apporte que des résultats expérimentaux non reliés dans le cadre d'une théorie, elle est en cela sœur de la spectroscopie des rayons X. Pendant toute la période qui couvre la fin du siècle dernier, cette dernière a accumulé des résultats d'expériences et ce n'est qu'au début de ce siècle que les théoriciens, dont Bohr, ont relié les divers faits expérimentaux à la théorie atomique.

En spectroscopie nucléaire, s'il n'y a pas encore de théorie du noyau, les résultats expérimentaux sont déjà nombreux.

Dans ce travail nous nous sommes attachés à l'étude du schéma de désintégration de quelques nuclides. Nous avons été amenés à mettre en œuvre la technique des compteurs, de la chambre d'ionisation, du compteur proportionnel. Nous avons utilisé des méthodes de mesure : absolues, en coïncidences, par effet de transition, par absorption et

réflexion sélective, par spectroscopie par compteur proportionnel. Ce travail a été dirigé par M. le Professeur Joliot.

Lorsqu'il nous a accueilli à la Libération nous avons été heureux de contribuer, si peu que ce soit, à la renaissance du laboratoire. Les soucis, les travaux des premières années, étaient presque exclusivement techniques. Puis nous avons eu le matériel nécessaire pour expérimenter. Graduellement le laboratoire reprend sa tradition. C'est pour la plus grande part grâce à M. Joliot ; qu'il trouve ici le témoignage de notre reconnaissance. Nous désirons le remercier pour les conseils qu'il nous a donnés au cours de ce travail, nous voudrions lui dire ce que d'autres ont déjà exprimé avant nous : « l'atmosphère de camaraderie et de bonne entente qu'il veille à maintenir parmi les membres du laboratoire facilite et rend plus agréable la tâche de chaque chercheur ».

C'est un plaisir pour nous de remercier chacun des membres du laboratoire, car tous, chercheurs et personnel, nous ont grandement aidé.

Ce n'est pas seulement à l'intérieur du laboratoire que nous avons trouvé des concours. A l'Institut du Radium, Mme Joliot-Curie nous a conseillé utilement, et nous a prêté des étalons précieux. Divers chercheurs ont préparé pour nous des sources radioactives. Nous voulons remercier également le Commissariat à l'Energie Atomique pour l'accueil cordial que nous y avons trouvé et l'aide qui nous y a été donnée. Que ce soit au Collège de France, à l'Institut du Radium, ou au C. E. A., ceux que nous remercions sont trop nombreux pour être cités tous, ils sauront bien se reconnaître ; nous voulons toutefois faire une exception pour dire notre reconnaissance à M. Berthelot, qui, lorsqu'il était assistant au laboratoire, a guidé nos premiers pas dans la recherche.

Le Centre de la Recherche Scientifique nous a aidé matériellement et nous lui en exprimons notre gratitude.

PREMIÈRE PARTIE

LA THÉORIE DES MESURES EN COINCIDENCES ET L'ÉTUDE DES SCHÉMAS DE DÉSINTÉGRATION

Dans le cours de ce travail, nous avons fait un large emploi de la méthode des coïncidences ; en conséquence, la première partie sera consacrée à l'étude de cette méthode et à ses utilisations.

La seconde partie traitera de l'appareillage utilisé, et de la pratique des mesures.

La troisième partie comprendra les mesures faites et les résultats obtenus.

CHAPITRE PREMIER

Le développement de la méthode des coïncidences.

Depuis une dizaine d'années l'emploi de la méthode des coïncidences s'est généralisé. Dans ce premier chapitre, après avoir donné le principe de cette méthode, nous en verrons rapidement l'historique.

§ **1. Principe de la méthode.** — On dit qu'il y a coïncidence entre plusieurs événements lorsque ceux-ci sont simultanés. Les événements qui nous occupent ici sont des émissions de particules détectées par des compteurs ; ces compteurs sont reliés à un dispositif électronique d'enregistrement des coïncidences. Les appareils détectent les événements émis simultanément, la simultanéité n'étant définie qu'à la précision des appareils.

§ **2. Historique.** — Nous ne rappellerons que les grandes étapes du développement de la méthode. Ce sont Bothe et Geiger (7), en 1925, qui ont les premiers utilisé cette méthode dans l'étude de l'effet Compton par les rayons X ; ils ont montré la simultanéité de l'éjection de l'électron et de l'émission du quanta diffusé. A l'occasion de ce premier travail on examina les coïncidences qui se produisent lorsqu'un rayon β traverse deux compteurs placés à la suite l'un de l'autre. En 1928, Bothe et Kolhörster (8) en tirent une méthode pour déterminer l'absorption des électrons secondaires créés par un rayon γ. Bothe (9) remplace l'enregistrement photographique des coïncidences par un dispositif électronique, de même il remplace les

compteurs à boule par des compteurs de Geiger-Müller. Rossi (64) perfectionne le dispositif électronique et étend son fonctionnement à des coïncidences multiples. En 1935 nouvelle application, Bothe et von Baeyer (10) comptent les coïncidences entre les protons et les photons émis dans la réaction $^{10}_{5}B + ^{4}_{2}He \to ^{13}_{6}C + ^{1}_{1}H + \gamma$. Les coïncidences obtenues entre deux rayons γ indiquent sous certaines conditions qu'ils sont émis en cascade. Bothe et ses collaborateurs étudient les coïncidences entre les rayons β d'un spectre et les rayons γ émis simultanément. Norling (53) est le premier à travailler avec des corps radioactifs artificiels.

Ensuite, le nombre des travaux augmente, la méthode devient d'usage courant et se perfectionne du point de vue technique. Vers 1940 paraissent plusieurs articles de base par Dunworth (25), Norling (53), Maier-Leibnitz (43), Mitchell, Langer et Mc Daniel (50). Dans les nouvelles applications de la méthode il faut citer l'étude de la corrélation angulaire de deux rayons γ émis en cascade, la mesure des coefficients de conversion à l'aide des coïncidences β-électrons de conversion ; amorcée par Norling, cette application est développée par Wiedenbeck et Chu (72) ; indépendamment de ces derniers nous l'avons également utilisée. Enfin, citons un article d'ensemble récent de Mitchell (51).

CHAPITRE II

Utilisations de la méthode.

§ 1. Les diverses coïncidences. — On distingue deux sortes de coïncidences :

a) Les coïncidences de première espèce produites par une particule traversant plusieurs compteurs (fig. 1), la particule déclenchant

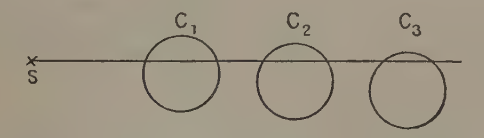


Fig. 1. — Coïncidences de première espèce.

simultanément une impulsion dans chaque compteur qu'elle traverse. On obtient ainsi des renseignements sur la direction de l'émission et le parcours de la particule.

b) Les coïncidences de seconde espèce produites par la détection simultanée de diverses particules émises simultanément ou quasi-

simultanément, chacune étant recueillie dans un compteur différent (fig. 2). Les expériences concevables en utilisant ces coïncidences de

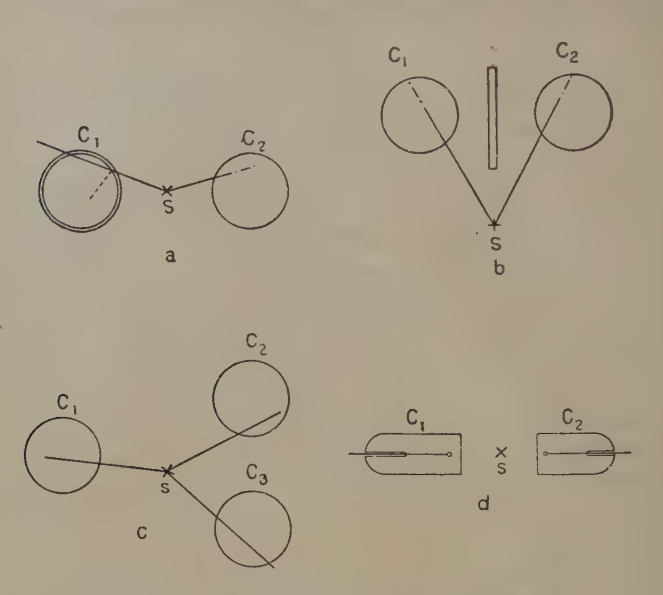


Fig. 2. — Coïncidences de seconde espèce.

seconde espèce sont innombrables, mais nous sommes limités par les possibilités techniques (1).

Ce sont ces coïncidences de seconde espèce qui nous occuperont désormais.

§ 2. **Théorie des mesures en coïncidences.** — Considérons le cas de coïncidences doubles de seconde espèce, le dispositif expérimental comportera une source et deux compteurs (par exemple fig. 2*a*, 2*b*, 2*d*), nous ferons l'hypothèse que chaque compteur n'est sensible qu'à une espèce de rayonnement. Dans une seconde hypothèse nous supposerons que les émissions de particules se produisent isotropiquement, en d'autres termes qu'il n'y a pas de corrélation angulaire entre les différents rayonnements. Pourtant, théoriquement il est prévu un effet de corrélation angulaire lors de l'émission de deux quanta successifs d'un même noyau excité (32, 31), de même entre les négatons d'un spectre et les rayons γ émis dans la même désintégration (27), le problème a été également traité dans le cas général

(1) Voir p. 407.

de diverses particules (74). Des résultats expérimentaux positifs ont été obtenus concernant la corrélation angulaire des quanta successifs (13, 14). Mais il est nécessaire d'attendre des résultats plus nombreux pour pouvoir tenir compte de l'effet éventuel de corrélation dans les nuclides que nous avons étudiés.

Tenant compte des hypothèses précédentes nous pourrons écrire les formules suivantes :

$$N_1 = N\rho_1$$
$$N_2 = N\rho_2$$
$$N_c = N\rho_1\rho_2$$

où N est le nombre de désintégrations par unité de temps,

N_1 le nombre d'impulsions provenant du compteur 1,

N_2 le nombre d'impulsions provenant du compteur 2,

N_c le nombre d'impulsions en coïncidences,

ρ_1 et ρ_2 étant respectivement les rendements des compteurs 1 et 2, c'est-à-dire les probabilités globales de détection des particules émises par la source.

Dans notre travail ces particules sont de deux sortes, rayons β et rayons γ. Nous désignerons par rayons β le rayonnement électronique, des spectres continus, et des raies électroniques.

Nous allons expliciter le rendement ρ d'un compteur dans le cas des rayons β et des rayons γ.

§ 3. **Rendement des compteurs.** — Dans le cas du compteur à rayons β, il est nécessaire que le rayon β soit émis dans un angle solide tel qu'il soit dirigé vers la partie utile du compteur ; soit ω_β cet angle solide effectif ; il faut, d'autre part, qu'il soit suffisamment énergique pour pouvoir traverser la paroi du compteur, appelons a_β le coefficient de transmission à travers cette paroi ; enfin une fois entré dans le compteur le rayon β a une certaine probabilité p d'être détecté par le compteur. La probabilité globale de détection ou rendement du compteur est donc le produit de ces diverses probabilités. On a ainsi :

$$\rho_\beta = \omega_\beta a_\beta p$$

Avec les compteurs utilisés les diverses mesures de la probabilité p donnent une valeur très voisine de 1, pour simplifier les formules nous omettrons ce terme p en nous rappelant que les a_β mesurés sont en réalité des $a_\beta p$. Nous n'avons considéré jusqu'à maintenant que des rayons monoénergétiques, si nous avons affaire à un spectre β simple a_β définira un coefficient moyen de transmission relatif à une

épaisseur de paroi donnée ; dans le cas d'un spectre complexe, les α_i seront les intensités relatives des diverses composantes du spectre, avec $\sum_i \alpha_i = 1$, les $a_{\beta,i}$ seront les coefficients de transmission correspondants, et l'on aura pour un spectre complexe $\rho_\beta = \omega_\beta \sum_i \alpha_i a_{\beta,i}$.

Pour le compteur à rayons γ par effet paroi, le rayon γ émis doit également se trouver dans l'angle solide effectif ω_γ, il faut ensuite qu'il donne lieu dans sa traversée de la paroi à un électron secondaire d'énergie suffisante et de direction adéquate pour pénétrer dans le compteur ; c'est ce que nous appelons l'efficacité du compteur, soit ε_γ. Notons que pour un compteur à paroi épaisse, seuls les électrons créés à moins d'une certaine distance de la paroi interne du compteur, égale au parcours maximum de ces électrons secondaires, ont une probabilité non nulle de pénétrer dans le compteur. Remarquons que ε_γ dépend de l'énergie du rayon γ. D'autre part, il faut tenir compte d'un facteur d'absorption du rayonnement par la paroi du compteur, soit k. k sera de la forme :

$$k = e^{-\frac{\mu}{\rho} m}$$

où $\frac{\mu}{\rho}$ est le coefficient d'absorption massique dans la paroi du compteur et m la masse superficielle moyenne traversée. Nous avons tous les éléments pour écrire le rendement :

$$\rho_\gamma = \omega_\gamma \varepsilon_\gamma k$$

dans le cas de plusieurs photons d'énergie différente on a :

$$\rho_\gamma = \omega_\gamma \sum_j \varepsilon_{\gamma j} k_j$$

Ces formules sont suffisantes pour étudier divers cas particuliers.

§ 4. **Essai de classement des schémas de désintégration.** — Nous rangerons ces divers cas par ordre de complexité croissante. On peut distinguer quatre grandes catégories illustrées par les schémas de la figure 3.

A. Spectre β simple, un quantum non converti par désintégration.

B. Spectre β simple, plusieurs quanta non convertis en cascade par désintégration.

C. Spectre β double, un quantum non converti par désintégration.

D. Schémas plus complexes.

A) *Spectre β simple, un quantum non converti par désintégration.* — Les seules coïncidences possibles sont des coïncidences β-γ. On a les formules :

$$N_\beta = N\rho_\beta = N\omega_\beta a_\beta$$

$$N_\gamma = N\rho_\gamma = N\omega_\gamma \varepsilon_\gamma k$$

$$N_{\beta\text{-}\gamma} = N\rho_\beta \rho_\gamma = N\omega_\beta \omega_\gamma a_\beta \varepsilon_\gamma k.$$

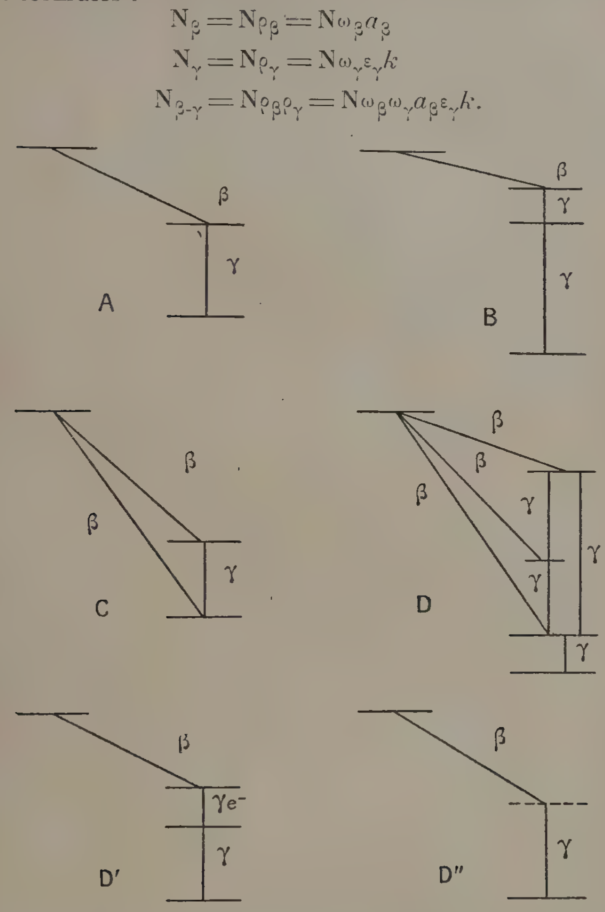


Fig. 3. — Schémas de désintégration classés par ordre de complexité.

Si nous interposons des écrans entre la source et le compteur à rayons β le coefficient de transmission variera, nous aurons une variation de N_β et de $N_{\beta\text{-}\gamma}$, mais le rapport $\frac{N_{\beta\text{-}\gamma}}{N_\beta}$ restera constant. En effet on a :

$$\boxed{\frac{N_{\beta\text{-}\gamma}}{N_\beta} = \rho_\gamma}$$

avec N_β nombre de rayons β détectés, $N_{\beta\gamma}$ nombre de coïncidences β-γ et ρ_γ rendement du compteur à rayons γ.

Le nombre de coïncidences β-γ par rayons β est indépendant de l'énergie des rayons β. La constance du rapport est la condition de simplicité du spectre.

B) *Spectre β simple, plusieurs quanta non convertis émis en cascade par désintégration.* — Nous pouvons tout d'abord effectuer des coïncidences β-γ ; on a les formules :

$$N_\beta = N\rho_\beta = N\omega_\beta a_\beta$$

$$N_\gamma = N\rho_{\gamma\ \text{total}} = N\omega_\gamma \sum \varepsilon_{\gamma i} k_i$$

$$N_{\beta\gamma} = N\rho_\beta \rho_{\gamma\ \text{total}} = N\omega_\beta \omega_\gamma a_\beta \sum_j \varepsilon_{\gamma i} k_i,$$

ici aussi en absorbant le rayonnement β par des écrans interposés entre la source et le compteur à rayons β nous remarquons que le rapport $\frac{N_{\beta\gamma}}{N_\beta}$ reste constant :

$$\boxed{\frac{N_{\beta\gamma}}{N_\beta} = \rho_{\gamma\ \text{total}}}$$

Là encore la constance du rapport est la condition de simplicité du spectre.

Si nous faisons des coïncidences $\gamma\gamma$ avec un dispositif géométrique symétrique et des compteurs identiques, nous aurons dans le cas simple de deux rayons γ successifs :

$$N_\gamma = N\rho_{\gamma\ \text{total}} = N\omega_\gamma(\varepsilon_{\gamma_1} k_1 + \varepsilon_{\gamma_2} k_2)$$

dans l'un et l'autre compteur. Et :

$$N_{\gamma\gamma} = 2N\omega_{\gamma_2}(\varepsilon_{\gamma_1} k_1 \times \varepsilon_{\gamma_2} k_2)$$

on en tire :

$$\frac{N_{\gamma\gamma}}{N_\gamma} = 2\omega_\gamma \frac{\varepsilon_{\gamma_1} k_1 \times \varepsilon_{\gamma_2} k_2}{\varepsilon_{\gamma_1} k_1 + \varepsilon_{\gamma_2} k_2}.$$

C) *Spectre double, un quantum non converti émis par désintégration.* — Dans ce cas les formules s'écrivent :

$$N_\beta = N\rho_{\beta\ \text{total}} = N\omega_\beta[\alpha a_\beta + \alpha' a'_\beta]$$

α et a_β étant relatifs aux négatons les plus énergiques,

α' et a'_β étant relatifs aux négatons les moins énergiques, avec $\alpha + \alpha' = 1$.

$$N_\gamma = N\rho_\gamma = N\omega_\gamma\varepsilon_\gamma k$$
$$N_{\beta\gamma} = N\rho_\gamma\omega_\beta\alpha a_\beta$$
$$\frac{N_{\beta\gamma}}{N_\beta} = \rho_\gamma \frac{\alpha a_\beta}{\alpha a_\beta + \alpha' a'_\beta}.$$

Si nous partons d'une absorption o nous avons : $a_\beta = a'_\beta = 1$, d'où :

$$\left(\frac{N_{\beta\gamma}}{N_\beta}\right)_0 = \rho_\gamma \alpha'$$

lorsque les négatons du spectre le moins énergique seront absorbés nous aurons $a'_\beta = 0$ avec :

$$\frac{N_{\beta\gamma}}{N_\beta} \rightarrow 0$$

et si nous considérons le rapport $\frac{N_{\beta\gamma}}{N_\gamma}$ nous aurons :

$$\frac{N_{\beta\gamma}}{N_\gamma} = \omega_\beta \alpha a_\beta$$

Le rapport décroît de $\omega_\beta\alpha$ pour l'absorbant o ($a_\beta = 1$) jusqu'à o lorsque tous les rayons sont absorbés. Les deux rapports donnent donc les limites des deux composantes du spectre.

D) *Schémas plus complexes.* — Les phénomènes deviennent de plus en plus difficiles à interpréter et l'on doit souvent se contenter de résultats qualitatifs. Notons en passant que pour de tels schémas on peut utiliser, si l'intensité de la source est suffisante, la méthode des coïncidences en connexion avec la méthode de spectrographie (Siegbahn).

§ 5. **Conversion interne.** — Dans certains cas simples on peut à l'aide de coïncidences déterminer des coefficients de conversion interne.

Soit un schéma de désintégration comprenant un spectre β simple suivi d'un rayon γ converti ; si nous appelons x la proportion d'électrons de conversion et $1 - x$ la proportion de quanta dans le rayonnement total a_β et a_{e-} étant respectivement les facteurs de transmission des négatons du spectre et des électrons de conversion, nous aurons les formules :

$$N_\beta = N\omega_\beta(a_\beta + xa_{e-})$$
$$N_\gamma = N(1 - x)\omega_\gamma\varepsilon_\gamma k = N(1 - x)\rho_\gamma$$
$$N_{\beta\gamma} = N\rho_\gamma\omega_\beta a_\beta(1 - x).$$

Supposons $E_{e-} < E_\beta$; si l'on absorbe les e^- sans absorber tous les β E_{e-} et E_β étant l'énergie de la raie électronique, et l'énergie maximum du spectre ; N'_β, $N'_{\beta\gamma}$, a'_β étant les valeurs du nombre de rayons β, de coïncidences, et le facteur de transmission des rayons β pour une telle absorption on a :

$$N'_\beta = N\omega'_\beta a_\beta$$
$$N_\gamma = N(1 - x)\rho_\gamma$$
$$N'_{\beta\text{-}\gamma} = N\rho_\gamma \omega\beta a'_\beta(1 - x)$$

d'où :

$$\frac{N'_{\beta\gamma}}{N'_\beta} = (1 - x)\rho_\gamma = r',$$

si l'on connaît l'efficacité ε_γ d'où ρ_γ, on obtiendra x.

D'autre part, si l'on ne connaît pas l'efficacité à l'absorption o, on a :

$$\frac{N_{\beta\gamma,0}}{N_{\beta,0}} = \rho_\gamma(1 - x)\frac{1}{1 + x} = r_0$$

d'où sans connaître ρ_γ :

$$\boxed{x = \frac{r' - r_0}{r_0}}$$

De même nous pouvons calculer x à partir des coïncidences β-e^- et nous aurons d'ailleurs une précision bien meilleure du fait du rendement des compteurs, bien supérieur en rayonnement β qu'en rayonnement γ. On a :

$$N_\beta = N\omega_\beta(a_\beta + xa_{e-})$$
$$N'_\beta = N\omega'_\beta(a'_\beta + xa'_{e-})$$
$$N_{\beta\beta} = N\omega_\beta\omega'_\beta[a_\beta a'_{e-} + a'_\beta a_{e-}]$$

si le dispositif est symétrique on a :

$$N_{\beta\beta} = 2N\omega_\beta^2 x a_\beta a_{e-}$$

Pour l'absorption o, on a :

$$\frac{N_{\beta\beta}}{N_\beta} = 2\omega_\beta \frac{x}{1 + x}.$$

Nous pourrions développer cette partie mais elle n'a d'intérêt que par le fait qu'elle nous montre la manière de procéder. En effet, devant le problème réel de détermination d'un schéma il faut procéder différemment et l'on ne peut classer les nuclides qu'*à posteriori*.

§ 6. **Intensité absolue d'un rayonnement.** — Dans certains cas de spectre β suivi de l'émission de quanta non convertis, la méthode des coïncidences est une des méthodes de mesure de l'intensité d'un rayonnement, pour une absorption o les formules donnent en effet :

$$N = \frac{N_\beta \times N_\gamma}{N_{\beta\text{-}\gamma}}$$

§ 7. **Etude des états métastables à vie courte.** — Cette méthode est basée soit sur des mesures avec un temps de résolution variable (65, 72), soit par un déphasage des impulsions provenant de l'un des compteurs (22).

En conclusion la méthode des coïncidences, rien que dans le domaine où nous l'avons employée, est une méthode d'investigation très souple ; mais comme toutes les méthodes, les renseignements qu'elle donne ont besoin d'être complétés par des renseignements obtenus par d'autres méthodes.

DEUXIÈME PARTIE

APPAREILLAGE ET PRATIQUE DES MESURES EN COINCIDENCES

CHAPITRE PREMIER

Appareillage.

§ 1. **Compteurs.** — Ce sont tous des compteurs Geiger-Müller à fil, auto-coupeurs, remplis du même mélange (1 cm d'alcool, 9 cm d'argon). Nous avons utilisé plusieurs types différents.

a) *Compteurs β standards, du type dit parisien* (fig. 4). — La coque est en duraluminium de 0,1 mm d'épaisseur sur une longueur de 4 cm ; elle a un diamètre intérieur de 17 mm, le fil en tungstène de 0,1 mm a une longueur utile de 4 cm entre les pièces de garde en

laiton, il est maintenu et centré par deux pièces en pyrex, l'une permet le passage du tube de remplissage, l'autre amène la tension au fil par l'intermédiaire d'une fiche banane.

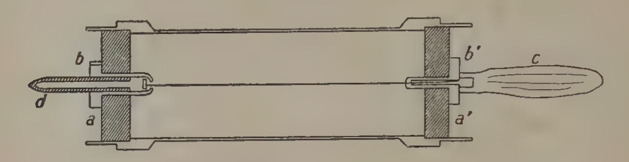


Fig. 4. — Compteur à rayons β standard.

Coque Al 0,1 mm épaisseur, fil tungstène 0,1 mm.

a,*a'*, rondelles de pyrex ; *b*,*b'*, pièces de garde ; *c*, fiche banane ; *d*, tube de remplissage.

b) *Compteurs à fenêtre.* — De mêmes dimensions que les compteurs standards précédents, nous avons utilisé un compteur laiton de 1 mm d'épaisseur percé dans sa partie médiane d'une fenêtre rectangulaire de 1 cm² recouverte d'une feuille d'Al de 4,9 mg/cm². Nous avons également utilisé deux compteurs standards dont la coque a été percée de 50 trous ayant une surface totale de 2,042 cm² ; les trous répartis sur un côté du cylindre sont recouverts d'une feuille d'Al de 5 mg./cm².

Ces deux compteurs ont un grand rendement pour les rayons β peu énergiques.

c) *Compteurs à rayons* γ. — De dimensions identiques aux compteurs standards nous avons utilisé des compteurs à coque d'Al, d'épaisseur 1 mm. et 2 mm., des compteurs à coque de Cu de 0,1, 0,2, 0,5, 1, 1,5 et 2 mm. (ce dernier a un diamètre intérieur de 16 mm.), des compteurs à coque d'or, constitués par une feuille d'or enroulée à l'intérieur d'un compteur β standard ; nous avons ainsi trois compteurs ayant des feuilles d'or d'épaisseur : 0,5 mm., 10 μ et 5 μ ; dans les deux derniers les feuilles sont maintenues par un fil de Cu formant une hélice de trois spires environ. D'autres compteurs à coque de Cu ont été utilisés, ils ont un diamètre extérieur de 20 mm., une longueur utile de fil de 5 cm, deux ont des épaisseurs de paroi de 1,2 mm. et deux une épaisseur de 2,4 mm.

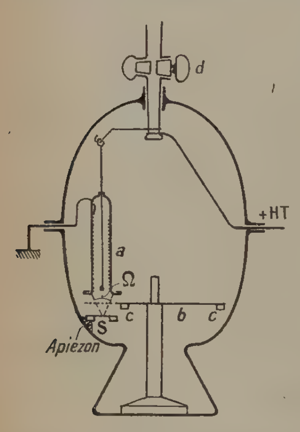


Fig. 5. — Compteur sans paroi.

a, compteur ; *b*, disque porte-écrans ; *c*, masselottes de fer doux ; *d*, robinet permettant le pompage et le remplissage du compteur ; S, source.

d) *Compteur sans paroi.* — Il est constitué par un compteur forme cloche, de diamètre intérieur 20 mm., de 65 mm. de longueur utile de fil, la boule de verre terminant le fil à son extrémité inférieure est à 5 mm. de l'extrémité du compteur et à 20 mm. de la source. La coque est enduite intérieurement d'Ag colloïdal formant cathode. L'ensemble est placé dans un dessiccateur rempli du mélange utilisé pour les compteurs précédents. Un disque porte-écrans intercepte le rayonnement émis de la source vers le compteur ; sur la circonférence de ce disque trois masselottes de fer doux permettent de commander sa rotation extérieurement par un aimant. Le disque comporte six écrans d'Al ayant comme épaisseur respectivement 218 μ, 104 μ, 58 μ, 21 μ, 6 μ et 0 (fig. 5).

§ 2. **Dispositifs de mesure.** — a) *Support compteurs.* — Les compteurs peuvent être fixés en différents logements situés à des distances fixes de la source permettant diverses combinaisons tout en évitant des erreurs de repérage des distances (fig. 6).

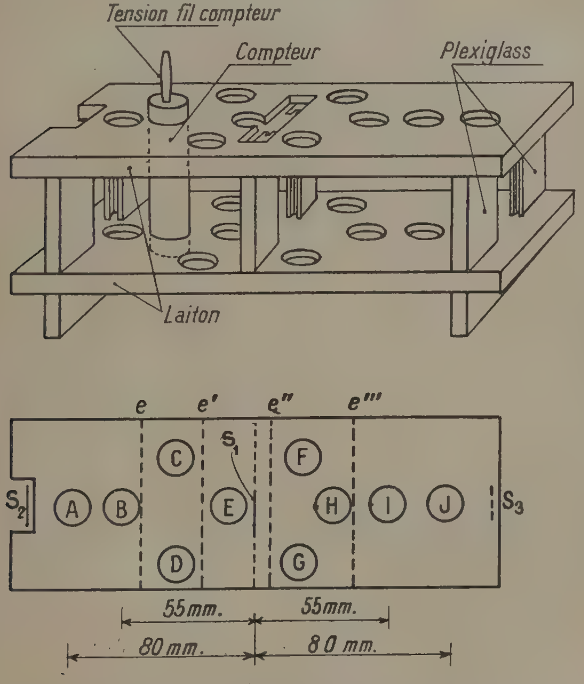


Fig. 6. — Support compteurs.

S_1, S_2, S_3, emplacements possibles des sources : A, B, C, D, E, F, G, H, I, J, emplacements possibles des compteurs ; e', e'', e''', e, etc., emplacements possibles des écrans.

b) *Dispositif de coïncidences β-électrons de conversion.* — Les deux compteurs à fenêtre sont séparés par une feuille de Pb d'épaisseur et de dimensions suffisantes pour éviter les fausses coïncidences ; de même le support est éloigné de tout matériau (fig. 7).

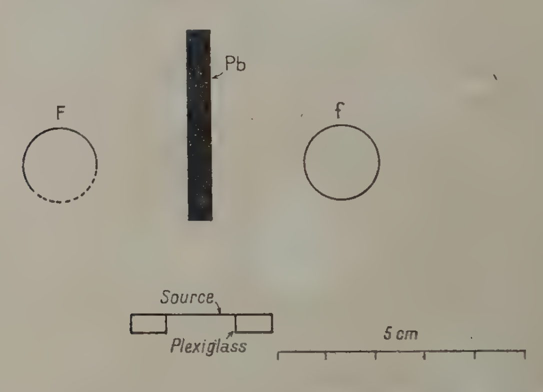


Fig. 7. — Dispositif de coïncidences β-électrons de conversion.

c) *Dispositif de coïncidences β-électrons de conversion avec des compteurs sans paroi* (fig. 8). — Il est constitué essentiellement par deux compteurs en bout sans paroi, placés en regard à l'intérieur d'un ballon contenant le mélange habituel de remplissage des compteurs ; le ballon fermé par un robinet à large voie est surmonté d'un tube muni d'un rodage ; la source radioactive est fixée à l'intérieur de ce tube sur une tige porte-source, ayant une masselotte de fer doux à son extrémité supérieure ; le mouvement de la source est commandé magnétiquement de l'extérieur. Un ajutage latéral est relié à un banc de pompage et de remplissage ; la source étant placée dans la partie supérieure, on fait le vide dans cette partie, puis on la remplit du mélange alcool-argon, une fois le robinet ouvert la source est descendue entre les deux compteurs ; entre la source et l'un des compteurs deux séries d'écrans Al peuvent être interposées, leur mouvement est commandé magnétiquement de l'extérieur. Les épaisseurs d'écran sont pour le porteur d'écrans n° 1 : 2 ; 0,100 ; 0,005 ; 0,020 ; 0,500 mm. et pour le porteur d'écrans n° 2 : 0,200 ; 0,050 ; 0,0005 ; 0,010 ; 1 mm. ; une quinzaine d'épaisseurs d'absorbant de 0 à 3 mm. peuvent être ainsi utilisées. Dans le cas d'un nuclide à décroissance rapide, si l'on n'attend qu'une demi-minute pour l'obtention du vide et un temps égal pour la diffusion du mélange, l'introduction d'une source demande 2 minutes, et nous avons pu commencer les mesures 3 minutes après la fin de l'irradiation, étant donné qu'il faut 1 minute pour apporter la source du cyclotron à l'appareil.

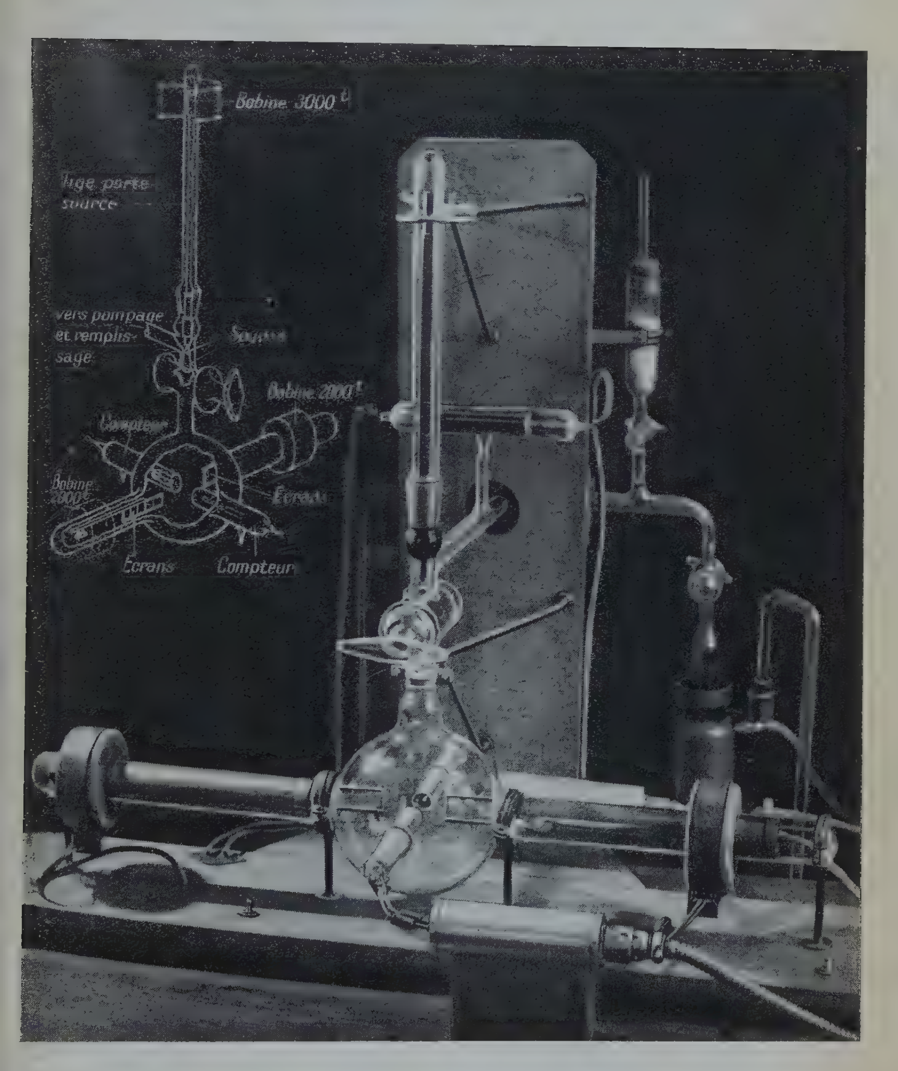


Fig. 8. — Dispositif de coïncidences β-électrons de conversion avec compteurs sans paroi.

MASSON ET Cie, ÉDITEURS

§ 3. **Appareils et dispositifs auxiliaires.** — Un compteur à xénon pour rayons γ mous par effet gaz nous a été prêté ; nous avons également utilisé la chambre d'ionisation construite et étalonnée par Savel, ainsi qu'un compteur proportionnel rempli à la pression atmosphérique. Comme ces divers appareils ne nous ont servi qu'occasionnellement, ils seront étudiés dans le cours des expériences.

§ 4. **Appareillage d'amplification et de numération.** — a) *Amplificateurs à coïncidences.* — Nous avons construit avec l'aide de A. Berthelot un amplificateur à coïncidences (schéma fig. 9). Cet appareil a été utilisé pendant plus de deux ans et nous a donné entière satisfaction. Il a servi de prototype pour la construction des premiers amplis à coïncidences construits par le C. E. A. (1). Actuellement nous utilisons un ampli à quatre coïncidences construit par le C. E. A. qui a peu de différences avec le prototype ; les adjonctions d'une entrée plus sensible et d'une self plus faible dans le circuit-grille des lampes de Rossi ont abaissé son pouvoir de résolution de $1,2.10^{-6}$ sec. à 5.10^{-7} sec. Chaque compteur peut être branché par l'intermédiaire d'un préamplificateur à cathode follower.

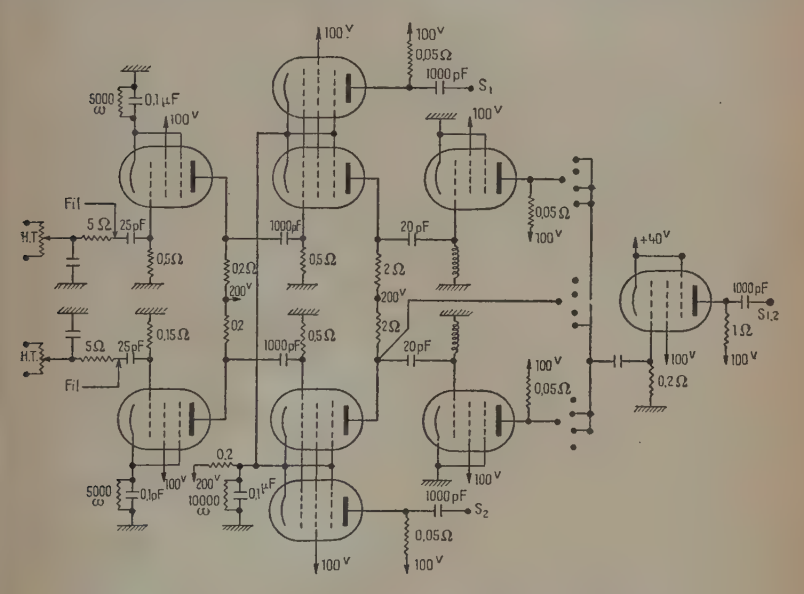


Fig. 9. — Amplificateur à coïncidence prototype.

(1) Commissariat à l'Energie Atomique.

Chaque canal comporte une sortie séparée, et à la sortie placée après le dispositif de coïncidences un contacteur à positions multiples permet la numération soit des impulsions de chaque canal, soit des coïncidences doubles, triples ou quadruples ; ces impulsions peuvent être comptées sur un numérateur incorporé à l'appareil ; une sortie spéciale permet de les enregistrer à l'aide d'un système de numération extérieur.

b) *Préamplificateurs.* — Les préamplis construits par le C. E. A. utilisent une lampe à cathode follower placée près du compteur et transforme la liaison à haute impédance compteur-préampli, en liaison basse impédance préampli-ampli.

c) *Système de numération.* — Nous avons utilisé successivement un numérateur rapide type Berthelot (5), une échelle de 10 type Berthelot (5), puis des échelles de 10, 100 et 1 000 construites par le C. E. A. ; nous pouvons dénombrer simultanément le nombre d'impulsions dans chaque compteur et en coïncidences.

Enfin l'emploi du compteur proportionnel nous a amené à utiliser un ampli linéaire du C. E. A., ampli dont nous avons légèrement modifié l'entrée et la bande passante.

CHAPITRE II

Pratique des mesures en coïncidences.

§ 1. **Mesures au compteur.** — a) *Paliers.* — Tous les compteurs de Geiger-Müller que nous avons utilisés sont remplis du même mélange alcool 1 cm. de Hg, argon 9 cm. de Hg. Leurs seuils sont dans la région de 900 à 1 000 volts, leur pente est en moyenne de 1 o/o du nombre de coups pour une variation de la tension de 10 volts (les paliers étant mesurés pour un taux de comptage de l'ordre de 4 000 coups/min.) ; tout compteur ayant une pente de 2 o/o ou plus est refait et rempli de nouveau ; la longueur des paliers des divers compteurs varie de 150 à 300 volts. La plupart de ces compteurs conservent leurs caractéristiques pendant plus d'un an. Les paliers des compteurs ont été faits avant et après chaque série d'expériences.

b) *Préamplificateurs.* — Dès que nous avons pu utiliser les préamplificateurs construits par le C. E. A. nos mesures ont été facilitées ; auparavant la liaison compteur-amplificateur était faite par un cordon blindé, isolé par perles de stéatite, nous avions remarqué que la longueur du cordon et même sa position influait sur le fonctionnement ; avec les préamplis nous sommes maintenant affranchis d'une telle difficulté.

Les compteurs sans paroi du dispositif à coïncidences n'ont fonctionné qu'avec préamplis.

Lors d'un remplissage de ce dernier dispositif le palier avec préampli d'un des compteurs était extrêmement réduit ; nous avons utilisé un préampli à temps mort construit par le C. E. A. Cet appareil rend le système insensible pendant un temps supérieur au temps mort du compteur (fig. 10). On a ainsi des pertes mais que l'on peut évaluer, et l'on évite les coups multiples. Dans ces conditions le palier de notre compteur est devenu bien meilleur (fig. 11). Cependant nous n'avons pu continuer à utiliser ce préampli à temps mort puisqu'il exige des taux de comptage trop faibles pour nos mesures en coïncidences. Il s'est trouvé que le remplissage du dispositif était défectueux et le fonctionnement du compteur est redevenu normal après un nouveau remplissage.

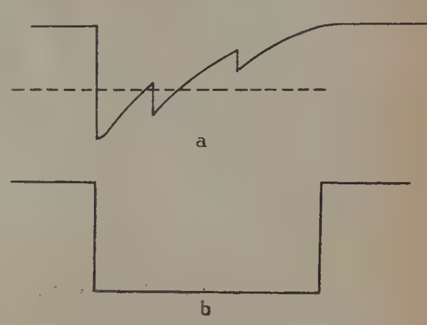


Fig. 10. — Effet de l'utilisation d'un préampli à temps mort.

a) Sans préampli à temps mort ; en pointillé seuil de sensibilité de l'appareil de numération ; deux impulsions sont enregistrées.

b) Impulsion avec préampli à temps mort ; une seule impulsion est enregistrée.

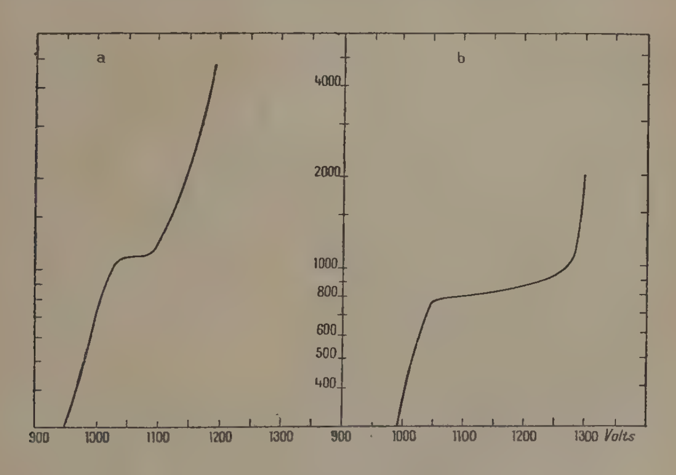


Fig. 11. — Utilisation d'un préampli à temps mort.

a) Palier du compteur sans préampli.

b) Palier du compteur avec préampli.

c) *Taux de comptage.* — Dans les mesures en coïncidences on a intérêt à opérer avec une intensité notable. Cependant on est limité par les pertes de comptage et de numération ; on s'affranchit des pertes de numération en employant des échelles, on ne peut s'affranchir des pertes dues au temps mort du compteur, qui est de l'ordre de 10^{-4} sec. pour les compteurs β standard.

Nous avons essayé d'évaluer les pertes en utilisant les formules théoriques, soit celle de Volz (70), de Berlovich (4) ou plus récemment celle de Ertaud et Mercier (non publié) ; cette dernière formule est une synthèse des deux premières (fig. 12). Nous avons également essayé de mesurer expérimentalement les pertes par des décroissances

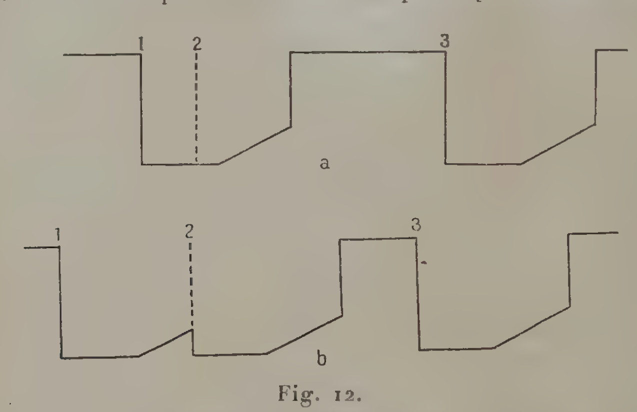


Fig. 12.

a) La particule, arrivant dans la première partie du temps mort, n'est pas comptée.

b) La particule, arrivant dans la deuxième partie du temps mort, est comptée.

de périodes connues. Les courbes expérimentales ne sont pas cohérentes. Toutefois les formules théoriques et les courbes expérimentales donnent des pertes inférieures à 1 o/o pour des taux de comptage inférieurs à 10 000 c/min. Dans nos expériences nous n'avons pas tenu compte des résultats obtenus avec un taux de comptage supérieur.

d) *Mesures.* — Chaque mesure a été encadrée par des mesures d'étalons et une mesure de mouvement propre ; ainsi une défaillance de l'appareil a moins de chances de nous échapper.

§ 2. **Mesures en coïncidences.** — a) *Pouvoir de résolution.* — Les coïncidences vraies sont des phénomènes relativement rares. On a intérêt à diminuer le nombre des fausses coïncidences. Celles-ci sont de deux sortes, les coïncidences dues aux cosmiques, de l'ordre de 0,1 c/h., les autres sont les coïncidences fortuites, leur nombre est

proportionnel au pouvoir de résolution. On a donc intérêt à diminuer ce pouvoir de résolution.

b) *Coïncidences fortuites.* — Les coïncidences fortuites dans le cas de coïncidences doubles sont données par la formule :

$$N_f = 2\tau N_1 N_2.$$

N_f est le nombre de coïncidences fortuites par unité de temps,

τ le pouvoir de résolution,

N_1 et N_2 le nombre de particules ayant déclanché un coup dans le compteur, c'est-à-dire dues au rayonnement étudié plus le mouvement propre.

La mesure du pouvoir de résolution permet la détermination du nombre de fortuites. Nous avons opéré de la manière habituelle : deux compteurs éloignés l'un de l'autre sont soumis au rayonnement de deux sources indépendantes. Nous avons utilisé deux sources de RaE n'émettant que des rayons β et deux compteurs à rayons β pour différents taux de comptage ($<$ 10 000 c/min.). Il est nécessaire de s'assurer avant et après chaque série de mesures de la constance de ce pouvoir de résolution, faute de l'avoir fait nous nous sommes aperçus plusieurs mois après de résultats erronés. Le pouvoir de résolution de notre amplificateur était passé de 5.10^{-7} sec. à 2.10^{-6} sec., le nombre de fortuites avait quadruplé et nous les comptions comme des coïncidences vraies (58).

La mesure du temps de résolution par cette méthode étant une mesure longue, on peut lui substituer une mesure de contrôle plus rapide.

La première méthode consiste à déphaser les impulsions d'un compteur par rapport à l'autre ; ainsi les coïncidences cosmiques et les coïncidences vraies ne sont plus comptées, seules des coïncidences fortuites en nombre égal seront dénombrées. La méthode que nous avons utilisée est basée sur le phénomène des battements. Nous injectons des impulsions de multivibrateur semblables aux impulsions de compteur ; un multivibrateur injecte ses signaux à la fréquence f dans un canal de l'amplificateur, un second multivibrateur injecte à la fréquence f' voisine de f ses signaux dans le deuxième canal. On obtient des paquets de n coïncidences séparées par le temps t ; connaissant $f = 1/T$, mesurant n et t, on a :

$$\theta = \frac{T^2}{t}$$

avec :

$$\frac{n}{2}\theta < \tau < \left(\frac{n}{2} + 1\right)\theta$$

les fréquences doivent être voisines, et pour éviter l'accrochage entre les deux multivibrateurs l'un est blindé et alimenté sur batteries,

l'autre sur secteur. Cet appareil permet un contrôle fréquent et rapide du pouvoir de résolution. Le pouvoir de résolution donné par cette méthode est légèrement différent de celui obtenu par la méthode des sources indépendantes, et cela est dû vraisemblablement à la forme des impulsions injectées. Cependant la constance du τ mesuré par la méthode rapide indique avec une grande probabilité la constance du τ mesuré par l'autre méthode.

c) *Paliers en coïncidences.* — Il est intéressant de diminuer le nombre de coïncidences fortuites en diminuant le pouvoir de résolution. Cependant comme l'a montré Cohen (16), le retard entre le passage de l'argent ionisant et l'impulsion étant de l'ordre de 10^{-7} sec. un amplificateur ayant un pouvoir de résolution de cet ordre risque de ne pas enregistrer toutes les coïncidences vraies. Il suffit que certaines soient retardées par rapport aux autres. Le fait d'augmenter la tension appliquée à l'un des compteurs équivaut à réduire le retard entre le passage de l'agent ionisant et l'impulsion. En traçant le réseau des isovaleurs du nombre des coïncidences, les tensions appliquées aux compteurs étant portées l'une en abscisses et l'autre en ordonnées, nous avons obtenu un réseau similaire à celui de Cohen. Toutefois notre τ étant de 5.10^{-7} sec. contre $2{,}2.10^{-7}$ sec. pour celui de l'appareil de Cohen, le plateau est notablement plus étendu. Nous nous sommes placés près du coude supérieur de chaque palier pour être dans des conditions optima de comptage en coïncidence.

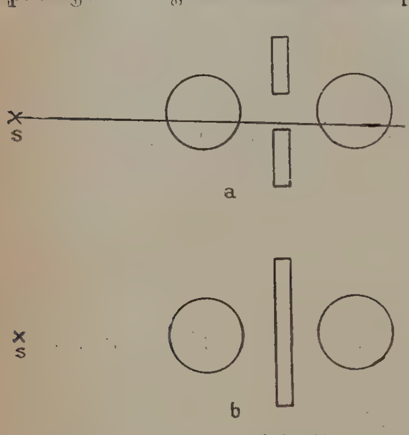


Fig. 13. — Test de Norling.
a) Mesure avec écran ajouré.
b) Mesure avec écran plein.

d) *Test de Norling* (53). — C'est un test de bon fonctionnement de l'amplificateur à coïncidences. On a des coïncidences de première espèce avec une source de RaE par exemple; un diaphragme percé d'un trou remplaçable par un écran plein peut être inséré entre les deux compteurs (fig. 13).

On compte le nombre de coïncidences C et le nombre de coups N dans le compteur le plus éloigné de la source avec un écran puis avec l'autre. Le rapport des différences doit être égal à 1 aux fluctuations près.

$$\frac{N - C}{N' - C'} \simeq 1.$$

§ 3. **Corrections dans les mesures.** — Nous pouvons éliminer facilement les rayons β dans un compteur destiné à compter les rayons γ. La plupart du temps on utilisera une coque d'épaisseur suffisante pour arrêter les rayons β ; cependant dans les mesures de photons mous il sera nécessaire d'utiliser un champ magnétique.

Pour corriger les mesures de l'effet dû aux rayons γ dans les compteurs à rayons β on opère en évaluant cet effet. On peut extrapoler la part due aux rayons γ d'une courbe d'absorption β, ce qui donne une limite supérieure.

En effet le rendement du compteur pour les rayons γ considérés est optimum pour une épaisseur de paroi égale au parcours maximum des électrons secondaires qu'il peut créer. Pour des rayonnements γ énergiques l'épaisseur de la paroi est nettement au-dessous de cette valeur (dans la mesure où le compteur sera éloigné de toute masse pouvant donner un effet parasite). Pour les rayonnements mous la paroi aura une épaisseur supérieure au parcours et la paroi absorbera les photons avant qu'ils parviennent à l'épaisseur optimum. D'autre part le rendement des compteurs à rayons γ étant environ cent fois plus faible que celui d'un compteur à rayons β les corrections ne sont jamais importantes (de l'ordre de 1 o/o).

CHAPITRE III

Limites et tendances de l'utilisation.

§ 1. **Limites d'utilisation.** — Pour augmenter la sensibilité de la méthode nous pouvons augmenter l'intensité de la source et les divers rendements, mais nous sommes limités par les pertes dues au compteur.

Pour augmenter les rendements on peut augmenter l'efficacité, dans le cas des compteurs à rayons γ en employant une coque en matériau de Z élevé et une épaisseur de paroi optimum (conf. p. 52) ; pour les compteurs à rayons β en utilisant des compteurs à paroi mince ou sans paroi pour augmenter le facteur de transmission ; de toutes façons on gagne peu, il ne reste plus qu'à augmenter les angles solides mais là aussi on est limité par les réflexions et les fausses coïncidences, par exemple celles dues à un rayon γ déclenchant un coup dans un compteur, le quanta diffusé déclenchant un deuxième coup dans le second compteur.

Enfin rappelons la limitation du pouvoir de résolution, due aux retards produits dans les compteurs.

§ 2. **Tendances de l'utilisation.** — La limitation la plus importante provient de l'appareil de détection utilisé, le compteur Geiger-Müller dont le temps mort est trop long. L'on s'engage actuellement

vers le remplacement du compteur par des appareils ayant un temps de réponse nettement plus court. C'est ce qu'ont fait Brady et Deutsch (13, 14) dans leurs expériences de corrélation angulaire en employant des photomultiplicateurs. De même pour s'affranchir des extrapolations de l'épaisseur de la paroi jusqu'à l'épaisseur 0 on tend à utiliser des compteurs sans paroi, c'est ce qu'ont fait indépendamment de nous De Benedetti et McGowan (22).

TROISIÈME PARTIE

ÉTUDE DES SCHÉMAS DE DÉSINTÉGRATION DE QUELQUES NUCLIDES

CHAPITRE PREMIER

Mesures sur le nuclide ^{52}V.

§ **1. Introduction.** — Le nuclide ^{52}V radioactif β^- a été mis en évidence par Fermi et ses collaborateurs (29) avec une période de 3,75 min. ; Walke (71) trouve une période de $(3,9 \pm 0,1)$ min.

L'étude de ce noyau a été reprise au Collège de France. T. Yuasa (75), par la méthode de la chambre Wilson, obtient un spectre β^- simple dont l'énergie maximum est 2,7 MeV ; elle observe également des paires d'électrons de matérialisation correspondant à des photons γ de $(1,5 \pm 0,1)$ MeV.

Martelly (47) confirme la période de ^{52}V trouvée par Fermi en obtenant $(3,74 \pm 0,01)$ min. ; il mesure l'énergie du rayonnement γ par absorption dans Fe, Cu et Pb et trouve $(1,45 \pm 0,05)$ MeV. Par numération des photons à l'aide de la chambre d'ionisation (66) et par numération des électrons à l'aide d'un compteur de Geiger-Müller, il détermine le nombre de photons émis par chaque désintégration et le trouve voisin de 1/3.

Ainsi on a d'abord déterminé un schéma de désintégration simple, à savoir : l'émission d'un rayon β^- d'un spectre simple, suivi d'un rayon γ de 1,46 MeV. Mais la dernière expérience de Martelly est incompatible avec ce schéma.

Nous avons repris par la méthode des coïncidences l'étude du couplage des rayonnements β et γ (57). Nous avons également et toute cette série d'expériences a été faite en collaboration avec R. Bouchez (11), repris l'expérience de numération simultanée des rayons β et des rayons γ. En outre nous avons mis en évidence un groupe d'électrons mous à l'aide d'un compteur à rayons β à paroi mince. L'étude de l'origine de ce rayonnement mou a été entreprise en effec-

tuant des coïncidences β-β et des coïncidences γ-γ. Nous avons aussi essayé d'observer un rayonnement γ responsable de ces électrons en étudiant la variation des coïncidences β-γ en fonction de l'absorption du rayonnement γ et en utilisant la méthode de l'effet de transition. Enfin dernièrement, avec le dispositif de coïncidence β-β sans paroi, nous avons repris la mesure de la décroissance avec et sans écran après des irradiations de durées différentes.

§ 2. **Mesures et résultats expérimentaux.** — A) PURETÉ DU PRODUIT. — Nous avons utilisé de l'oxyde de vanadium V_2O_5. Nous l'avons fait analyser spectroscopiquement par le C. E. A. Les résultats de cette analyse sont donnés dans le tableau I. Il semble très improbable que nos expériences soient perturbées par une impureté radioactive.

TABLEAU I

C. E. A. FORT DE CHATILLON
—
LABORATOIRE DE SPECTROGRAPHIE
—
PROCÈS-VERBAL N° 209
—

PROCÈS-VERBAL
d'analyse spectrographique
d'un échantillon
d'acide vanadique
Merck
C. E. A. Div. 115
—

Echantillon remis le 12 janvier 1949.

Analyse semi-qualitative.

Comme nous ne disposons pas d'échantillons de vanadium dosés, les chiffres donnés ci-dessous ne sont que des approximations grossières et doivent constituer des limites supérieures (rapport métal/métal).

Echantillon	Al	Ag	As	Ca	Cr	Cu
CEA DIV 115	10^{-5}	10^{-6}	5.10^{-6}	5.10^{-5}	5.10^{-6}	10^{-6}

Echantillon	Fe	Mg	Mn	Na	Ni	Si	Ti
CEA DIV 115	5.10^{-6}	10^{-5}	5.10^{-6}	10^{-5}	10^{-6}	10^{-5}	10^{-4}

Eléments douteux (interférences) : Mo, Zn, Zr, W, Ce, Th et terres rares.
Eléments recherchés mais non détectés : B, Ba, Be, Bi, Cd, Co, Ge, K, Li, Nb, P, Pb, Pt, Sb, Sn, Ta.

Chatillon, le 26 janvier 1949.
J. ARTAUD.

B) Coïncidences β-γ ; étude de la complexité du spectre. — La source est constituée par de l'oxyde de vanadium déposé sur un film d'acétate de cellulose : on verse sur une plaque de verre quelques gouttes d'une solution d'acétate de cellulose dans l'acétone (3 g. d'acétate de cellulose pour 100 cm^3 d'acétone), on recouvre d'un cadre de plexiglass, et à l'intérieur de ce cadre on dépose environ 10 mg. de V_2O_5 ; après évaporation de l'acétone, on détache à l'eau tiède, on a ainsi tendu sur le cadre de plexiglass un film résistant contenant le vanadium et ayant une épaisseur de l'ordre de 10 μ. La source est irradiée pendant 10 minutes par les neutrons lents du cyclotron du Collège de France. Les mesures débutent 1 minute-1 min. 30 après la fin de l'irradiation.

Nous avons utilisé le dispositif de mesure de la figure 6 avec un compteur à rayons β standard et un compteur à rayons γ de 1,2 mm. de Cu.

Dans une première série de mesures, nous avons établi la courbe d'absorption du rayonnement β dans l'aluminium (fig. 14). La période de ^{52}V étant brève, la durée des mesures ne peut être prolongée au delà de 20 minutes, aussi chaque activation ne permet que la mesure de l'activité avec un écran déterminé et celle sans écran prise comme mesure de référence.

Dans une seconde série d'expériences (fig. 14), nous avons dénombré simultanément le nombre de coïncidences et le nombre de rayons β en interposant les différents écrans entre la source et le compteur à rayons β. Du nombre de coïncidences observées nous déduisons les coïncidences fortuites, et du nombre de rayons β nous déduisons la part due au rayonnement secondaire produit dans l'absorbant par les rayons γ.

En reprenant les notations de la deuxième partie nous avons les formules :

$$N_\beta = N\rho_\beta$$
$$N_\gamma = N\rho_\gamma$$
$$N_{\beta\text{-}\gamma} = N\rho_\beta\rho_\gamma$$

N_β, N_γ, $N_{\beta\gamma}$ étant respectivement les nombres de rayons β, de rayons γ détectés, et le nombre de désintégrations de la source, par unité de temps : ρ_β, ρ_γ étant les rendements des compteurs à rayons β et à rayons γ.

Ces formules sont valables si le spectre β est simple et suivi par l'émission d'un rayon γ. Le fait que la courbe de la figure 14 où $\frac{N_{\beta\gamma}}{N_\beta}$ est porté en fonction de la masse superficielle traversée est horizontale, montre que chaque rayon β des différentes parties du

spectre est lié à un nombre constant de rayons β, et prouve ainsi que le spectre est simple.

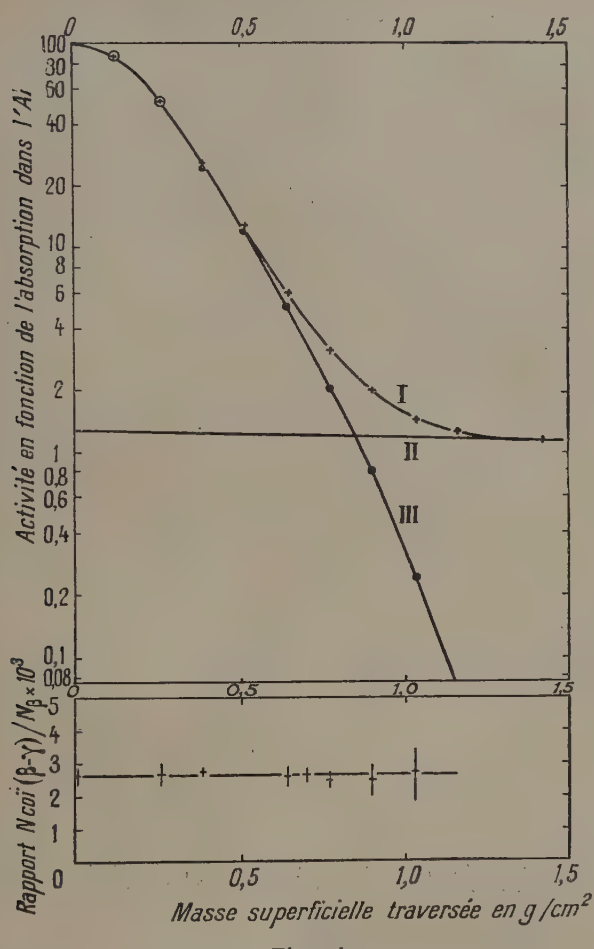


Fig. 14.

a) Courbe d'absorption du rayonnement de ^{52}V dans l'Al.
b) Nombre de coïncidences β-γ par rayon β en fonction de l'absorption du rayonnement β.

C) Coïncidences γ-γ; possibilité de plusieurs rayons γ en cascade. — Avec le même dispositif, mais en remplaçant le compteur à rayons β par un compteur Cu de 1,2 mm., nous avons essayé de mettre en évidence des coïncidences γ-γ. La source était constituée

par environ 0,5 g. de V_2O_5 fixé sur une plaque de plexiglass percée d'un trou et serrée entre deux feuilles de cellophane. Nous n'avons pas obtenu de coïncidences γ-γ ; toutefois la faible efficacité des compteurs utilisés pour des rayonnements peu énergiques, ne permet pas de conclure sur l'existence de tels rayonnements. De toutes manières, il n'y a qu'un seul quanta d'énergie > 1 MeV, c'est celui de 1.46 MeV. Compte tenu d'un rayonnement mou possible, ce résultat est en désaccord avec la numération de Martelly. Nous avons repris la détermination du nombre de photons et du nombre d'électrons.

D) Détermination du nombre de rayons γ et d'électrons émis par ^{52}V. — Un sachet de cellophane contenant 1 à 2 g. de V_2O_5 est bombardé pendant 10 minutes par des neutrons lents. Après chaque irradiation une quantité variant de 0,5 à 1 g. sert à déterminer le nombre de photons γ ; simultanément quelques milligrammes sont prélevés pour l'étude du nombre d'électrons (Les irradiations ont été effectuées à l'aide du cyclotron du Collège de France).

1) *Détermination du nombre de photons γ.* — 1° *Méthode de la chambre d'ionisation.* — Nous avons utilisé une chambre d'ionisation remplie d'argon à une pression de 8 kg./cm², fermée par une fenêtre d'Al de 15/100 de millimètre d'épaisseur. Angle solide d'utilisation 1/2 000 stéradian environ. Elle est reliée à un amplificateur à lampe électromètre. L'ensemble de l'appareil a été construit et étalonné par Savel (66). La précision de la méthode est de l'ordre de 5 à 10 o/o. Cet appareil permet de mesurer des courants jusqu'à une intensité de 10^{-6} u. e. s. Avant et après chaque mesure, une mesure d'étalon de Ra a été effectuée.

L'oxyde de vanadium actif est introduit dans un cylindre de verre fermé à une extrémité par une feuille de cellophane mince de 3 mg./cm².

Le nombre de photons γ s'obtient à partir de l'intensité totale produite dans la chambre d'ionisation par le rayonnement global (β et γ). Cette intensité a été trouvée, avec notre dispositif expérimental, environ cinq fois plus grande que celle produite uniquement par le rayonnement γ.

Le nombre N_q de photons est lié à l'intensité I qu'ils produisent par la relation :

$$N_q = \frac{AI.\frac{10^3}{P}.60}{KW(\tau_A + \chi_A + \sigma_e)a}$$

dans laquelle :

N_q, nombre de photons par minute, par gramme de V_2O_5 et à la fin de l'irradiation pris comme temps zéro ;

I, intensité extrapolée au temps $t = 0$;

P, poids de matière utilisée dans l'expérience et exprimé en milligrammes ;

K, efficacité de la chambre pour le rayonnement étudié. On l'obtient à partir de la courbe donnée par Savel (66) ;

W, énergie du rayonnement γ ;

χ_A, τ_A, σ_e, coefficients d'absorption par effet photo-électrique, de matérialisation et d'absorption vraie par effet Compton ;

a, absorption du rayonnement γ entre la source et le gaz de la chambre ;

A, constante indépendante du rayonnement γ, dépend uniquement de l'angle solide utilisé, des dimensions de la chambre d'ionisation, de la pression et de la nature du gaz qu'elle contient.

Dans le cas d'un rayonnement γ simple de 1,5 MeV l'erreur relative moyenne sur N_q est de l'ordre de 10 à 15 o/o. Les résultats des mesures sont indiqués dans le tableau II, colonne 1 dans le cas où l'on suppose un photon γ de 1,5 MeV émis par désintégration (hypothèse 1).

2° *Méthode de N. Marty.* — La détermination du nombre absolu de photons a été effectuée également à l'aide d'un compteur γ de 1,2 mm. Cu (épaisseur suffisante pour arrêter les électrons émis par ^{52}V).

Le rendement du compteur pour le rayonnement étudié a été obtenu en utilisant la méthode de N. Marty (48). Cet auteur a bien voulu effectuer à l'aide de son dispositif quelques mesures simultanément aux nôtres. Ses résultats sont en accord avec ceux obtenus par la méthode de la chambre d'ionisation.

2) *Détermination du nombre d'électrons à l'aide d'un compteur à paroi d'Al de 1/10 de millimètre d'épaisseur.* — Le nombre d'électrons émis par le ^{52}V et le nombre d'impulsions mesuré au compteur sont liés par la relation :

$$N_\beta = N_e \frac{\omega_\beta}{4\pi} p a_\beta$$

dans laquelle :

N_β est le nombre d'impulsions mesuré, déduction faite des électrons secondaires dus aux rayons γ, des électrons réfléchis par le support de source et les matériaux environnant le compteur, du mouvement propre ;

N_e, nombre d'électrons émis par les atomes de ^{52}V dans les mêmes conditions ;

ω_β, angle solide moyen ;

p, probabilité de détection d'un électron ayant pénétré à l'intérieur du compteur ;

a_β, coefficient de transmission tenant compte de l'absorption des électrons dans la matière même de la source et la paroi du compteur.

Toutes ces valeurs s'entendent pour l'activité de 1 g. de V_2O_5 par minute à la fin de l'irradiation prise comme origine des temps.

On estime le nombre d'impulsions dues aux électrons secondaires produits par le rayonnement γ de la manière suivante ; on canalise les électrons à l'aide d'un écran d'Al d'épaisseur suffisante pour les arrêter et percé d'un trou de quelques millimètres de diamètre. Soit N_1 le nombre de coups/minute ainsi mesuré, on remplace l'écran d'Al par un écran plein de même épaisseur ; soit N_2 le nouveau nombre de coups/minute mesuré. En supposant que le nombre d'électrons secondaires créés dans les deux écrans est le même, N_2 représente la contribution dans le nombre N_1 du mouvement propre et des électrons secondaires dus au rayonnement γ.

Lorsqu'il n'est pas possible de canaliser on estime le nombre d'impulsions produites par les électrons secondaires créés uniquement dans la paroi du compteur à partir de la courbe d'absorption du rayonnement $(\beta + \gamma)$. Dans ce dernier cas avec un rayonnement γ de 1,5 MeV, N_2 est négligeable devant N_1 ; $\frac{N_2}{N_1} < 10^{-2}$ pour un compteur à paroi d'Al de 1/10 de millimètre d'épaisseur. Ces deux méthodes donnent des résultats concordants. En ce qui concerne les électrons réfléchis, on diminue au maximum leur nombre, d'une part, en déposant V_2O_5 actif dans une cuvette formée d'un cadre mince de plexiglass percé d'un trou au fond duquel est tendue une feuille de cellophane de 3 mg./cm² (On utilise aucun matériau pour couvrir la source, celle-ci étant employée en position horizontale) ; d'autre part, on évite le voisinage d'éléments lourds autour du compteur (le mouvement propre qui était sous plomb de 8 c./min. atteint dans ces conditions environ 25 c./min.).

a_β est estimé par extrapolation à zéro du début de la courbe d'absorption tracée en utilisant des écrans d'Al placés près de la paroi du compteur. On trouve avec un compteur d'Al de 1/10 de millimètre d'épaisseur $a_\beta \simeq 90$ o/o. On détermine $\omega_\beta \times p = \sigma$ en utilisant plusieurs sources de référence d'intensité comparable à celle du ^{52}V. Celles-ci sont des sources de RaD + RaE + Po en équilibre de régime et dont on a mesuré le rayonnement α du Po ; l'on admet qu'un rayon α correspond à une désintégration β du RaE (ce qui est exact à 2 o/o près environ); elles ont été comparées à deux sources étalons. Nous exprimons notre gratitude envers le professeur I. Curie pour avoir mis à notre disposition ces précieux étalons.

L'intensité des sources utilisées est de l'ordre de 1/10 et 1/100 u. e. s.

Pour comparer avec une bonne précision l'activité de ^{52}V et de RaE on utilise des sources V_2O_5 de dimensions très petites (4 mm. de diamètre) et d'un poids de l'ordre de 10 mg./cm², celles de RaE étant quasi ponctuelles et déposées sur un support de cellophane mince.

On a alors :

$$N_0 = N_R \sigma a_R$$

N_0, nombre d'impulsions par minute mesuré en se plaçant dans les mêmes conditions expérimentales que pour le ^{52}V :

N_R, nombre d'électrons émis par minute dans 4π par la source de RaE utilisée ;

a_R, absorption des rayons β du RaE dans la paroi du compteur ; on la détermine par extrapolation à zéro du début de la courbe d'absorption. Une série de plusieurs mesures donne (44 ± 1) o/o.

Le nombre N_e cherché est donc :

$$N_e = N_R \frac{N_\beta a_R}{N_0 a_\beta} .$$

Les résultats des mesures sont indiqués dans le tableau II, colonne 2. La moyenne pondérée (tableau II, colonne 4) des rapports $\frac{N_q}{N_e}$, dans l'hypothèse 1 où l'on suppose un rayon γ par désintégration β est :

$$\frac{N_q}{N_e} = 0,65 \pm 0,1 .$$

TABLEAU II

Expérience	N_q (1 ou 2) $.10^3$ (³)	$N_{e1}.10^3$	$N_{e2}.10^3$	$\left(\frac{N_q}{N_e}\right)_1$	$\left(\frac{N_q}{N_e}\right)_2$
1.	1,9	3,3	2,7	0,58	0,70
2.	2,05	4,7	3,5	0,63	0,85
3.	4,5	6,2	5	0,73	0,90
4.	2,6 2,6 (¹)	4,4	3,8	0,59	0,69
5.	3	4	3,6	0,75	0,84
6.	2,2	3,8	3,4	0,58	0,65
7.	4	5,5	4,6	0,73	0,87
8.	1,5	2,2	2	0,68	0,76
9.	1,8	2,4	2,2	0,75	0,82
Valeur moyenne pondérée	—	—	—	0,65 ± 0,1	0,80 ± 0,12
Erreur (en o/o)	10 (²)	10	15	16	15

(¹) Valeurs obtenues par la méthode N. Marty.
(²) N_{q2} l'erreur est plus importante $\sim$ 15 o/o.
(³) Les indices 1, 2, mis aux quantités N_q, N_e, N_q/N_e indiquent qu'elles ont été déterminées dans les hypothèses 1, 2.

Ce rapport étant inférieur à l'unité, nous essayons de le déterminer par une autre méthode.

3) *Détermination du nombre d'électrons à l'aide de la méthode*

des coïncidences. — On réalise des coïncidences β-γ en utilisant un compteur de 1/10 de millimètre de Al (compteur β) et un compteur de 1,5 mm. Cu (compteur γ). Le compteur d'Al a une efficacité pratiquement négligeable pour les photons γ de 1,5 MeV, celui de Cu est pris d'une épaisseur suffisante pour arrêter tous les électrons. La source est placée entre les deux compteurs, à des distances telles que, le rendement du compteur γ soit grand et les réflexions des électrons sur le compteur γ peu nombreuses. De fait, en utilisant une source étroite, située à des distances telles que les angles solides correspondants ω_β et ω_γ soient environ 5.10^{-2} et 20.10^{-2} (en supposant p voisin de l'unité), le nombre d'impulsions dans le compteur β dues aux réflexions des électrons sur le compteur γ, est environ de 8 o/o pour le ^{52}V et le RaE.

Soient N_β le nombre d'impulsions produites dans le compteur β (corrigé de l'effet des rayons γ, du mouvement propre, des réflexions), N_γ le nombre d'impulsions produites dans le compteur γ, $N_{\beta\gamma}$ le nombre de coïncidences, correction faite du mouvement propre, des coïncidences fortuites.

Si l'on suppose le spectre β simple et le rayonnement γ formé uniquement de photons de 1,5 MeV couplés aux particules β, en rappelant les formules de la page 8, nous pourrons déterminer N par la connaissance de ω_β ; on a :

$$N_\beta = N\omega_\beta a_\beta$$
$$N_\gamma = N\omega_\gamma \varepsilon_\gamma k = N\rho_\gamma$$
$$N_{\beta\gamma} = N\rho_\gamma \omega_\beta a_\beta$$

d'où :

$$\omega_\beta a_\beta = \frac{N_{\beta\text{-}\gamma}}{N_\gamma}.$$

La moyenne pondérée des valeurs obtenues est :

$$\omega_\beta a_\beta = (4,3 \pm 0,2).10^{-2}$$

d'où l'on déduit :

$$\omega_\beta = (4,8 \pm 0,4).10^{-2}$$

or la valeur directe de ω_β obtenue par comparaison à des sources de RaE d'intensité comparable est :

$$\omega_\beta = (3,0 \pm 0,3).10^{-2}.$$

Ces valeurs sont des moyennes portant chacune sur dix mesures. Elles ne se recouvrent pas. En rapprochant ce résultat, inexplicable *a priori*, avec le nombre de photons émis par électron $\frac{N_q}{N_c} = 0,65 \pm 0,1$,

et après retalonnage des sources de RaE, nous concluons que l'hypothèse des rayonnements β et γ, simples et couplés l'un à l'autre est insuffisante.

4) *Détermination du nombre d'électrons à l'aide d'un compteur à paroi d'*Al *de 4,9 mg./cm².* — Les valeurs $\frac{N_{12}}{N_2} = \omega_\beta a_\beta$ et ω_β redeviennent cohérentes si l'on prend pour a_β un nombre plus grand que l'unité. C'est-à-dire si l'on suppose que les impulsions N_β ne sont pas dues uniquement aux électrons du spectre β.

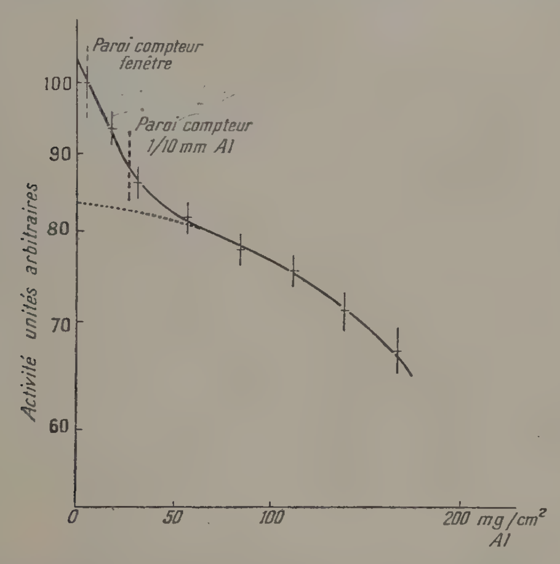


Fig 15. — Courbe d'absorption dans l'Al, du rayonnement de ^{52}V. En pointillé : extrapolation du spectre β d'énergie maximum 2,7 MeV.

Nous avons réétudié le début de la courbe d'absorption avec le compteur à fenêtre fermée par une paroi mince. La courbe (fig. 15) obtenue présente dans ce cas une remontée du nombre d'impulsions, à partir de 50 mg./cm² environ, due à un rayonnement électronique mou. L'énergie maximum de ces électrons est estimée *grosso modo* à 250 keV. Une partie de ces électrons traverse la paroi du compteur de 1/10 de millimètre d'Al augmentant le nombre des impulsions attribuées aux négatons du spectre continu β du ^{52}V; toutefois le nombre d'électrons mous ayant ainsi traversé la paroi de 1/10 n'est pas assez considérable pour les mettre en évidence avec un tel compteur.

D'après la courbe d'absorption on peut estimer le nombre d'électrons mous à environ 25 pour 100 rayons β du spectre continu.

Les expériences suivantes ont été faites en vue de déterminer l'origine de ces électrons mous.

E) Etude du groupe d'électrons mous par les coïncidences β-β. — 1° *Dispositif employé.* — L'étude des coïncidences β-β est entreprise avec un dispositif symétrique formé de deux compteurs identiques à paroi d'Al de 1/10 de millimètre d'épaisseur (à défaut de deux compteurs à fenêtre du type décrit plus haut). La source est placée entre les deux compteurs, les angles solides d'utilisation étant très voisins et de l'ordre de 7.10^{-2} environ ; les fausses coïncidences obtenues quand un électron, ayant déclenché le premier compteur, est réfléchi et vient déclencher le second compteur, sont peu importantes : elles ont cependant été estimées à partir de sources de RaE, d'intensités comparables à celles du ^{52}V ; nous avons négligé dans ce terme correctif la différence d'énergie des électrons de ^{52}V et du RaE. Ces fausses coïncidences sont inférieures à une coïncidence β-β pour 10^4 β dans un des compteurs.

2° *Mesures.* — Les mesures obtenues sont indiquées dans le tableau III. La moyenne pondérée des résultats est $1,5 \pm 0,3$ coïncidences β-β pour 10^3 β dans un des compteurs. En étudiant, d'autre part, la variation de $\frac{N_{\beta\beta}}{N_\beta}$ en fonction de l'absorption du rayonnement en interposant symétriquement des écrans entre source et compteur, on observe que $\frac{N_{\beta\beta}}{N_\beta}$ a tendance d'abord à décroître puis augmente ensuite pour des épaisseurs d'écran suffisantes par suite de l'apparition des coïncidences β-γ. La présence des coïncidences β-γ ne permet pas de préciser davantage la variation du rapport $\frac{N_{\beta\beta}}{N_\beta}$.

Tableau III

Expériences	$N_{\beta\beta}/N_\beta$	Erreur absolue	Epaisseur d'écran (mm. Al)
1	$1,2.10^{-3}$	$0,2.10^{-3}$	0
2	1,4	0,2	0
3	1,8	0,4	0
4	1,3	0.25	0
5	1,35	0,4	0
6	1	0,2	10/100
7	1,3	0,2	20/100
8	1	0,3	40/100
9	1,3	0,2	50 100
10	1,9	0,4	10/100

Si l'on suppose que les électrons mous, dont une partie traverse la paroi des compteurs utilisés dans cette expérience, sont émis quasi simultanément aux négatons du spectre continu β du ^{52}V on peut calculer la valeur de $\frac{N_{\beta\beta}}{N_\beta}$ pour le dispositif utilisé et la comparer à la valeur expérimentale. Supposons que la source émette N négatons primaires et Nx électrons mous avec des coefficients de transmission respectifs a_β et a_e, on peut écrire :

$$N_\beta = N\omega_\beta(a_\beta + xa_{e^-}) - N\omega_\beta^2 a_\beta x a_{e^-}$$

dans l'un ou l'autre compteur :

$$N_{\beta\beta} = 2N\omega_\beta^2 a_\beta x a_{e^-}$$

$$\frac{N_{\beta\beta}}{N_\beta} = \frac{2\omega_\beta a_\beta x a_{e^-}}{a_\beta + xa_{e^-}}.$$

Dans ces expériences $\omega_\beta = 7/10^{-2}$ à 10 o/o près pour les deux compteurs. Les quantités a_β, x, a_e estimées à partir de la courbe d'absorption du rayonnement électronique dans le compteur à paroi de 20 μ d'Al donnent : $a_\beta \sim 0{,}95$; $x \sim 25$ o/o ; $a_e \sim 0{,}60$. On obtient : $\frac{N_{\beta\beta}}{N_\beta} = 15$ à 20.10^{-3}, ce qui est d'un ordre de grandeur supérieur à la valeur expérimentale.

Les électrons mous et les négatons du spectre β continu ne sont donc pas émis quasi simultanément.

Toutefois le petit nombre de coïncidences β-β observées pourrait être dû à des réflexions, à une sous-estimation du nombre des fausses coïncidences.

Dans les expériences suivantes nous avons essayé de mettre en évidence un rayonnement γ mou dont la conversion partielle serait responsable des électrons mous observés.

F) Etude du rayonnement γ. Variation du rapport $\frac{N_{\beta\gamma}}{N_\beta}$ avec l'absorption du rayonnement γ. — 1° *Principe de la méthode.* — Supposons un rayonnement γ dur et un rayonnement γ mou. Soient C_1 et C_2 les courbes respectives d'absorption, et C celle du rayonnement global (fig. 16). Le rapport $\frac{N_{\beta\gamma}}{N_\beta}$ en fonction de l'absorption du rayonnement γ décroît (courbe Γ) suivant C_1 ou C_2 selon que le rayonnement β est lié au rayonnement γ dur ou γ mou. Dans ces deux cas les courbes Γ et C sont différentes. Elles sont confondues si le rayonnement β est lié à la fois au γ dur et au γ mou. Si γ mou n'existe pas, les courbes Γ, C et C_1 sont confondues.

2o *Mesures et interprétations.* — On détermine les coïncidences β-γ à l'aide du dispositif précédent, mais la distance de la source au compteur γ est augmentée pour permettre l'emploi d'écrans de Pb.

On trouve que les courbes C et Γ (fig. 17) sont confondues. Ce résultat permet de supposer soit que les deux rayonnements γ sont

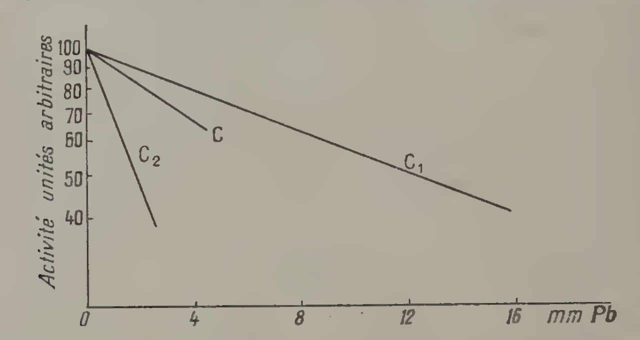


Fig. 16. — Schéma de l'absorption du rayonnement dans le Pb. C_1, rayonnement γ de 1,5 MeV ; C_2, rayonnement γ de 0,250 MeV ; C, rayonnement complexe.

liés au rayonnement β, soit que le rayonnement γ mou n'existe pas. Or, d'après les conclusions du paragraphe précédent les électrons mous ne sont pas liés au spectre β continu, il en est donc de même

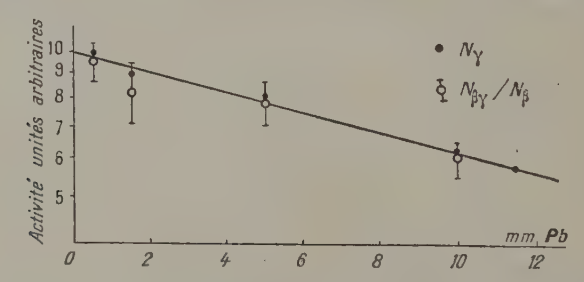


Fig. 17. — Absorption du rayonnement γ de ^{52}V. Points : rayonnement simple. Cercles et barres d'erreur : rapport du nombre de coïncidences β-γ au nombre de rayons B.

du rayonnement γ mou associé. Nous sommes amenés à conclure que le rayonnement γ mou n'existe pas. Toutefois s'il avait une intensité inférieure à 10 o/o de celle du rayonnement γ dur nous n'aurions pu le mettre en évidence.

Afin de confirmer cette première conclusion nous avons effectué deux autres expériences : l'une par l'emploi des coïncidences γγ, l'autre en utilisant la méthode de l'effet de transition.

G) Intensité du rayonnement γ mou. Étude des coïncidences γ-γ. — En éliminant le rayonnement électronique par un champ magnétique le dispositif réalisé est celui indiqué par la figure 18. Le compteur C_γ arrête tous les électrons issus de S, le champ magnétique (5 200 gauss) et les écrans E_1 et E_2 empêchent les électrons de parvenir en C_β.

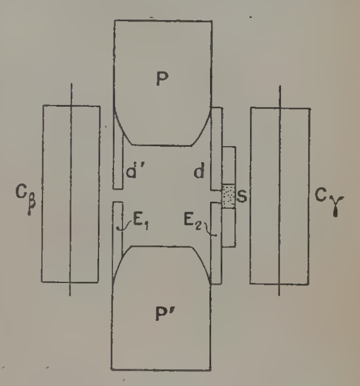


Fig. 18. — Schéma du dispositif d'étude de coïncidences γ dur, γ mou.

Le nombre de coïncidences obtenu est diminué du mouvement propre et du nombre de coïncidences fortuites. La connaissance de ce dernier nécessite celle du temps de résolution τ de l'appareil détecteur des coïncidences. Pour les taux de comptages variables utilisés dans ces expériences ($N_1 \sim 5.10^{-3}$ et $N_2 \sim 5.10^{-4}$ par minute au début de la mesure) : τ a été déterminé en soumettant les compteurs C_β et C_γ à des impulsions indépendantes.

Finalement nous avons trouvé $(0,1 \pm 0,3)$ coïncidences γ-γ pour 10^3 impulsions dans le compteur C_β, ce qui ne permet pas de conclure.

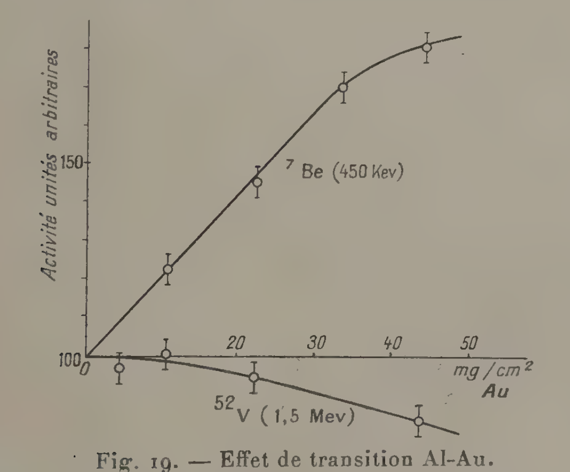


Fig. 19. — Effet de transition Al-Au.

H) Intensité du rayonnement γ mou ; méthode de l'effet de transition Al/Au. — La méthode de l'effet de transition utilise le rétablissement de l'équilibre entre le rayonnement γ primaire et ses photo-

électrons secondaires quand le rayonnement γ passe d'un milieu dans un autre, ici de l'Al à l'Au. La source de photons γ est recouverte d'un écran d'Al d'épaisseur supérieure au parcours des électrons secondaires et l'on étudie l'absorption de ce rayonnement complexe (γ primaires et électrons secondaires) dans des écrans d'Au.

La forme des courbes obtenues dépend du dispositif expérimental utilisé, celui-ci a été étalonné par le rayonnement γ de 450 keV provenant de ^{7}Be. La courbe (fig. 19) obtenue avec ^{52}V indique qu'il n'y a pas de rayonnement γ mou ou du moins, s'il existe, que son intensité est inférieure à 10 o/o de celle du rayonnement principal. Ce qui confirme notre première conclusion.

§ 3. Discussion des résultats expérimentaux. — Nous avons résumé dans le tableau IV les résultats expérimentaux que nous possédons sur ^{52}V. Le rayonnement électronique ne peut être formé de positons ;

TABLEAU IV

Rayonnement	Energie (en MeV)	Intensité	Auteurs	Observations
Bêta . . .	$2,7 \pm 0,1$	—	T. Yuasa.	Spectre continu simple, Wilson.
Gamma . .	$1,5 \pm 0,07$	—	T. Yuasa-Martelly.	Wilson : paires, absorption.
Electronique.	$\sim 0,25$	25 o/o du sp ctre bêta.	Bouchez et Renard.	Probablement C. i., absorption.
Gamma mou.	$\sim 0,25$	Très faible I_γ/I_β total $= 0,65 \pm 0,1$	*id.*	Très converti ; non observé.

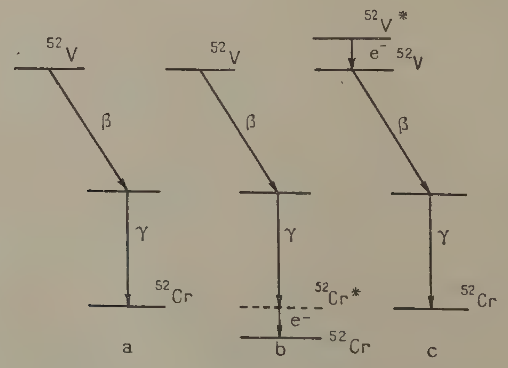


Fig. 20. — Schémas de désintégration du ^{52}V.

Yuasa observa, en effet, dans la chambre Wilson, des positons, mais la proportion du nombre de positons par rapport au nombre de négatons observés est très inférieure à celle observée dans nos expériences : quelques unités pour 100 contre environ 25 o/o ; en outre, les expériences effectuées à l'aide de la chambre d'ionisation à Argon, en vue de détecter un rayonnement d'annihilation, ont été négatives.

Nous devons également éliminer l'hypothèse d'un spectre β complexe ; elle est incompatible avec les résultats de T. Yuasa.

On est ainsi conduit à admettre que ce groupe électronique est formé d'électrons de conversion interne produits par un rayonnement γ mou fortement converti.

Ce rayonnement pourrait provenir d'un état métastable du ^{52}Cr (schéma 20*b*). Le nombre de rayons β ou de rayons γ de 1,5 MeV devrait être inférieur ou au plus égal au nombre de rayons γ mous et d'électrons de conversion, ce qui est infirmé par nos expériences. Il ne reste plus que l'hypothèse d'un état isomérique de ^{52}V (schéma 20*c*).

§ 4. Etude de la transition isomérique du ^{52}V. — Soient T_1 et T_2 les périodes de la transition isomérique et de la désintégration β $^{52}V \rightarrow {}^{52}Cr$.

N_{10} et N_{20} les nombres des noyaux $^{52}V^*$ et ^{52}V présents au temps $t = 0$, fin de l'irradiation.

N_1 et N_2 les nombres des noyaux $^{52}V^*$ et ^{52}V présents au temps t après la fin de l'irradiation.

Pour tout ce groupe d'expériences la durée de l'irradiation a été $\theta = 10$ minutes.

Ces expériences ont montré que le rapport r des intensités observées avec des compteurs, d'une part, à paroi mince ($\sim 20\ \mu$) et, d'autre part, à paroi de 3/10 de millimètre d'épaisseur (arrêtant le groupe d'électrons mous) était sensiblement constant au cours de la décroissance et égal à 1,25. Les mesures ont été effectuées au temps $t = 1$ minute, au temps $t = 20$ minutes après la fin de l'irradiation (au bout de 20 minutes l'activité, 100 à 200 c./min., n'était plus assez intense pour continuer des mesures précises, erreur relative 10 o/o environ). Le compteur à paroi mince utilisé ne permettait pas des mesures d'une précision supérieure à 10 o/o.

On aura :

$$r = \frac{N_{\beta_1}}{N_{\beta_2}} = \frac{\omega_{\beta_1}}{\omega_{\beta_2}} \frac{\lambda_1 N_1 a_{e^-} + \lambda_2 N_2 a_\beta}{\lambda_2 N_2 a}.$$

N_{β_1}, N_{β_2} sont respectivement les nombres de coups dans chaque compteur par unité de temps.

ω_{β_1} et ω_{β_2} les angles solides effectifs.

a_{e^-}, a_β les facteurs de transition des électrons mous et des négatons dans le compteur à paroi mince.

a_3 le facteur de transmission des négatons dans le compteur 3/10 d'aluminium.

On obtient :

$$r = 1,25 \pm 0,15.$$

Les formules générales donnent :

$$N_1 = N_{10} e^{-\lambda_1 t}$$

$$N_2 = N_{20} e^{-\lambda_2 t} + \frac{\lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1} (e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t})$$

$$N_{10} = \mathfrak{N}(1 - e^{-\lambda_1 \theta})$$

$$N_{20} = \mathfrak{N}'(1 - e^{-\lambda_2 \theta}) + \mathfrak{N}(1 - e^{-\lambda_1 \theta}) \left[\frac{\lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_2} (e^{-\lambda_1 \theta} - e^{-\lambda_2 \theta}) \right].$$

$\mathfrak{N}$ et $\mathfrak{N}'$ sont respectivement les nombres de noyaux $^{52}V^*$ et ^{52}V à la saturation (irradiation de durée infinie).

Premier cas. $T_1 < T_2$. — Ce cas ne peut être retenu parce que, d'une part, les électrons mous n'accompagneraient pas les négatons pendant toute la durée de la décroissance, d'autre part $\frac{\lambda_2 N_2}{\lambda_1 N_1}$ varierait très sensiblement.

Deuxième cas. $T_1 > T_2$. — La période 3,75 minutes serait celle de la transition isomérique. Les résultats expérimentaux indiquent alors que l'on a déjà sensiblement atteint l'équilibre de régime au temps $t = 1$ minute. Et nous obtenons :

$$\frac{\lambda_2 N_2}{\lambda_1 N_1} = \frac{\lambda_2}{\lambda_2 - \lambda_1} \simeq 3,12 \pm 0,2$$

d'où :

$$\lambda_2 = 0,272 \pm 0,010 \qquad \text{et} \qquad T_2 = 2,55 \pm 0,10 \text{ minute}$$

tenant compte des formules précédentes les rapports r aux temps $t = 1$ minute et $t = 20$ minutes sont sensiblement égaux à 1,25 pour $\frac{\mathfrak{N}'}{\mathfrak{N}}$ de l'ordre de 5.

Influence de la durée de l'irradiation. — Nous avons effectué des mesures avec un échantillon irradié pendant des temps allant de 40 secondes à 20 minutes. Nous avons utilisé le dispositif de coïncidences β-β avec compteurs sans paroi.

Le nombre de coups dans le compteur I sans écran nous permet de suivre la décroissance du rayonnement électronique mou et du rayonnement β^- ; le nombre de coups dans le compteur II avec un écran de 0,3 mm. d'aluminium interposé entre la source et le compteur nous permet de suivre la décroissance du rayonnement β^- seul

(fig. 21). Les mesures durent 50 secondes avec arrêt de 10 secondes pour les lectures. Le début des mesures, avec ce dispositif, a pu

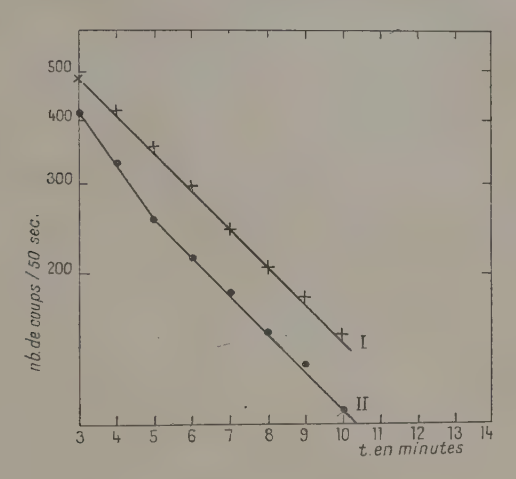


Fig. 21. — Décroissance de ^{52}V dans dispositif avec compteurs sans paroi.

I. Compteur sans écran.
II. Avec 0,3 mm. d'Al irradiation de 10 secondes.

commencer moins de 3 minutes après la fin de l'irradiation. Nous avons étudié la variation du rapport :

$$\frac{N_I}{N_{II}} = \frac{\omega_I}{\omega_{II}} \frac{\lambda_1 N_1 + \lambda_2 N_2}{a_\beta \lambda_2 N_2}$$

N_I et N_{II} sont respectivement les nombres de coups dans chaque compteur.

ω_I et ω_{II} les angles solides effectifs (déterminés à partir d'une décroissance sans écran pour l'un et l'autre compteur et d'une mesure avec une source de RaE).

a_β est le facteur de transmission du rayonnement β^- à travers l'écran de 0,3 mm.

Dans les conditions expérimentales nous avons :

$$\frac{N_I}{N_{II}} = 1,11\left(1 + \frac{\lambda_1 N_1}{\lambda_2 N_2}\right).$$

Les moyennes des résultats portant sur une dizaine d'expériences sont portées dans le tableau V (fig. 21, exemple d'une décroissance).

TABLEAU V

$\theta_{min.}$	N_I/N_{II} début des mesures	N_I/N_{II} fin des mesures	Erreur en o/o
0,66	1,23	1,35	3
1	1,29	1,34	10
2	1,29	1,36	10
10	1,32	1,35	10
20	1,35	1,34	5

On en tire les valeurs de $\frac{\lambda_2 N_2}{\lambda_1 N_1}$, celles de $\frac{N_{20}}{N_{10}}$ et celles de $\frac{\mathcal{N}'}{\mathcal{N}}$.

Les résultats sont en accord avec ceux effectués avec le dispositif expérimental précédent.

On déduit :

$$\frac{N_{20}}{N_{10}} = 7,5 \qquad \text{pour} \qquad \theta = 0,66$$

et :

$$\frac{\mathcal{N}'}{\mathcal{N}} \cong 5.$$

16 o/o environ des noyaux bombardés le sont sous forme de $^{52}V^*$ et 84 o/o dans l'état fondamental ^{52}V.

§ 5. **Accord avec la théorie**. — Indiquons que d'après la théorie de la conversion interne, à l'aide de la formule non relativiste de Dancoff et Morrison (21), une transition dont l'énergie est environ 250 keV et le coefficient de conversion interne $\frac{N_e}{N_e + N_\gamma} \cong 1$ (N_e et N_γ étant les nombres d'électrons et de photons provenant de la transition pendant l'unité de temps), peut émettre un rayonnement γ 2^4 polaire électrique.

La période de la transition isomérique serait dans ce cas de l'ordre de 10^2 secondes ce qui est comparable à la période du ^{52}V.

CHAPITRE II

Mesures sur ^{198}Au.

§ 1. **Introduction**. — Nos premières mesures datent du 10 juin 1947. Nous avions choisi ce nuclide comme élément de référence pour notre étude de l'efficacité des compteurs à rayons γ. En effet, à cette époque,

le schéma de désintégration était peu controversé. Mis en évidence par Fermi et ses collaborateurs (29), en 1934, avec une période de 2,7 jours, il avait été étudié par divers auteurs (15, 18, 19, 28, 33, 39, 41, 53, 56, 62, 63, 68, 69) ; de nombreuses techniques avaient été utilisées : mesures à la chambre de Wilson, mesures de spectrographie β. Tous auteurs s'accordaient sur la simplicité du spectre β. Les divergences ne se manifestaient que sur deux points : sur le nombre de quanta émis par désintégration ainsi que sur leur énergie. Toutefois, le travail le plus récent de K. Siegbahn (68) concluait à l'émission d'un seul quanta (fig. 22*a*). Nous nous proposions de vérifier le schéma de désintégration et d'utiliser le résultat de cette vérification dans nos mesures d'efficacité. Le deuxième point de divergence concernait la possibilité d'un mode de désintégration par capture K, suggéré par Sizoo et Eykman (69), et par Jnanananda (53). L'intensité très faible d'un tel mode de désintégration, compte tenu de son existence, n'aurait pu perturber nos mesures.

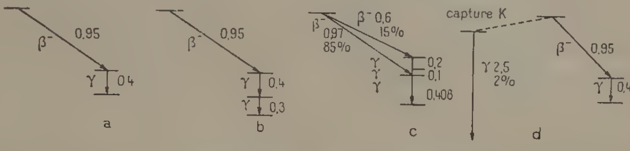


Fig. 22. — *a*, *b*, *c*, *d* : *a*, Siegbahn (1947) ; *b*, Norling (1941), Wiedenbeck et Chu (1947) ; *c*, Lévy et Greuling (1948) ; *d*, Sizoo et Eykman (1939), Jnanananda (1946). Les énergies sont exprimées en MeV, les intensités en o/o.

Depuis l'époque où nous avons commencé nos expériences de nombreux travaux (17, 24, 35, 36, 40, 42, 45, 46, 51, 67, 72, 73) ont été publiés, nous avons été amené à confronter nos résultats avec ceux de ces auteurs.

Actuellement ces résultats peuvent se classer en 4 types différents (fig. 22) :

a) spectre β− simple, émission d'un quanta ;

b) spectre β− simple, émission de deux quanta en cascade ;

c) spectre β− complexe, émission de trois quanta ;

d) possibilité d'une capture *k*.

(Remarque dans la figure 22 : le schéma *d* peut dans sa désintégration β− être un des schémas *a*, *b* ou *c*, nous avons représenté le plus probable).

Ajoutons que la conversion interne de quelques o/o du quanta de 0,4 MeV trouvée par quelques auteurs, n'a pas été infirmée.

D'autre part, Madansky et Wiedenbeck (42) ayant signalé un état métastable du quanta de 0,4 MeV, ce résultat a été infirmé par les mesures de Mandeville (45).

§ 2. **Période.** — Diverses feuilles d'or d'épaisseur 20, 10 et 0,5 μ ont été irradiées, soit par les neutrons lents, soit par les deutons. Dans le cas des neutrons la décroissance montre une période pure de (66 ± 0,5) heures due à ^{198}Au. Dans le cas des deutons les irradiations nous ayant donné dans les premières mesures une activité trop grande nous avons dû attendre 48 heures avant de pouvoir commencer les mesures, l'activité décroît alors avec la période précédente ; dans une mesure récente nous avons diminué le temps d'irradiation et l'activité montre une décroissance complexe provenant de la superposition de la période de 66 heures due à ^{198}Au et d'une période de 25 ± 5 heures due vraisemblablement à ^{197}Hg de période 23 heures (créé par réacdion *d*, 2*n*). A la fin de l'irradiation l'activité de cette impureté était de l'ordre de 20 o/o de l'activité de ^{198}Au.

Nous ne tiendrons compte ici que des mesures effectuées sur des échantillons irradiés par neutrons lents.

§ 3. **Etude de la complexité du spectre β⁻.** — L'étude de l'absorption du rayonnement β dans l'Al avec un compteur d'Al de 0,1 mm. d'épaisseur donne un parcours maximum de (0,95 ± 0,03) MeV en

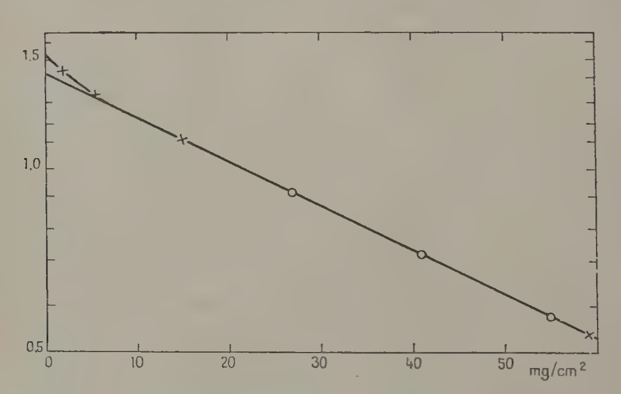


Fig. 23. — Absorption du rayonnement β dans l'Al ; ordonnées : activité en unités arbitraires.

accord avec les déterminations récentes. L'étude du spectre avec un compteur sans paroi (fig. 23) montre une composante dont on peut estimer l'intensité à (5 ± 1) o/o de celle du spectre de 0,95 MeV, et dont l'énergie maximum correspond à (70 ± 7) keV. Cette composante peut provenir soit d'un spectre partiel, soit d'une raie électronique. La courbe d'absorption ne montre pas de discontinuité en dehors de cette composante. Nous avons effectué des coïncidences β-γ : le rapport du nombre des coïncidences β-γ au nombre de β est constant en fonc-

tion de l'absorption dans le compteur β de 0,1 mm. d'Al (fig. 24); mais la précision des mesures ne permet d'affirmer qu'à 10 o/o près que le spectre est simple.

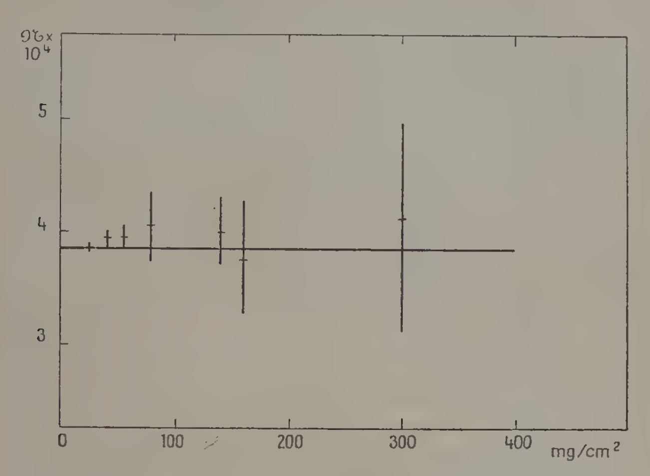


Fig. 24. — Rapport $\mathfrak{N} = N_{\beta\text{-}\gamma}/N_{\beta}$ en fonction de l'absorption dans l'Al.

§ 4. **Etude du rayonnement** γ. — a) *Mesures au compteur.* — La courbe d'absorption dans le Pb et l'Al des rayons γ émis montre un rayonnement complexe d'une énergie voisine de 0,38 MeV. Du fait du dispositif employé et de la faible activité qui en résultait ces mesures sont très imprécises.

b) *Mesures à la chambre d'ionisation.* — Les mesures faites à la chambre d'ionisation déjà décrite (66) sont plus précises. La courbe d'absorption se décompose en deux droites correspondant aux énergies (0,400 ± 0,050) MeV et 70 ± 10) keV.

Nous avons recherché l'existence d'une raie dure de 2,5 MeV environ, trouvée précédemment par Sizoo et Eykmann (69). Nous avons comparé l'absorption du rayonnement de ^{198}Au à celui de ThC″ (fig. 25). Les trois points expérimentaux, moyenne d'une dizaine de mesures chacun, s'alignent selon une droite qui correspond à une énergie de l'ordre de 1 MeV. Cependant l'activité étant de l'ordre du mouvement propre nous ne pouvons conclure.

c) *Coïncidences* γ-γ. — Les mesures récentes que nous avons effectuées donnent les valeurs du nombre de coïncidences γ-γ par rayons γ reportées dans le tableau VI.

Nous avons soigneusement tenu compte des coïncidences fortuites qui avaient perturbé nos premières mesures (conf. p. 405), la correction du mouvement propre en coïncidence a également été faite.

TABLEAU VI

Expériences	$N_{\gamma-\gamma}/N_\gamma$
1.	$8,7 \pm 4,2 \cdot 10^{-5}$
2.	$3,15 \pm 1,55 \cdot 10^{-5}$
3.	$5,2 \pm 3,5 \cdot 10^{-5}$
4.	$4,1 \pm 1,15 \cdot 10^{-5}$
Valeur la plus probable .	$4,6 \pm 0,5 \cdot 10^{-5}$

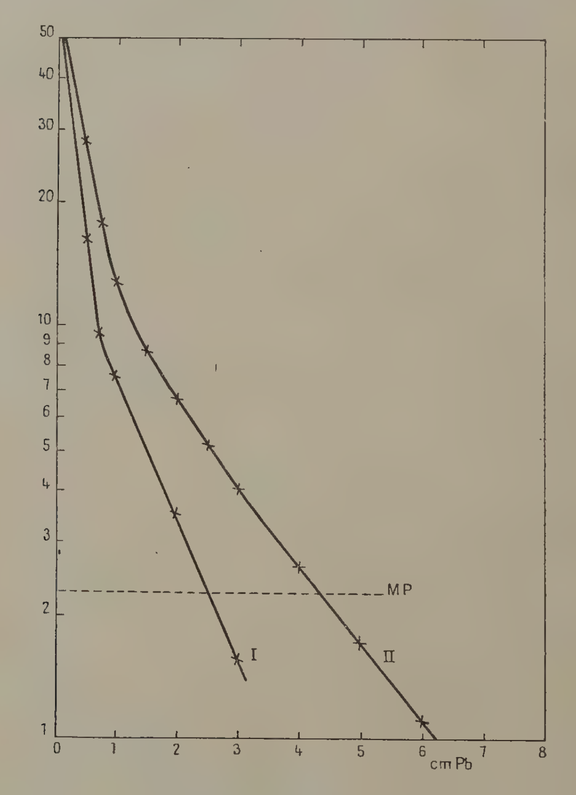


Fig. 25. — Absorption du rayonnement γ de ^{198}Au, à la chambre d'ionisation.

Courbe I : rayonnement de ^{198}Au ; en pointillé, mouvement propre.
Courbe II : rayonnement d'une source de RTh (ordonnées en unités arbitraires, celles du RTh doivent être multipliées par 10 pour être comparables avec celles de ^{198}Au).

Les mesures ont duré plusieurs dizaines d'heures sur chaque échantillon.

§ 5. **Mesure du coefficient de conversion interne.** — Nous avons également cherché si les rayons γ émis étaient convertis ; s'il en est ainsi, les électrons seront en coïncïdences avec les négatons du spectre, et le rapport coïncidences $\beta - e^-$ par β doit varier avec l'absorption. Nous avons utilisé deux compteurs à rayons β à fenêtre de 19 μ d'Al ; et obtenu la courbe représentée figure 26. Dans le cas du

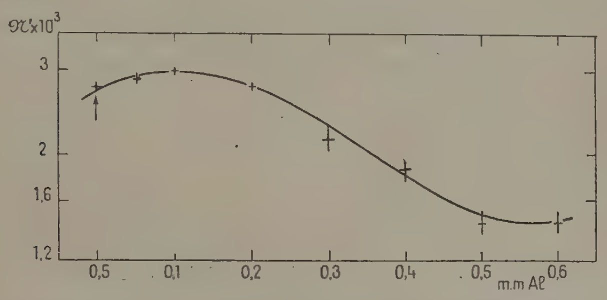


Fig. 26. — Rapport $\mathfrak{N}' = N_{\beta\text{-}e}/N_\beta$ en fonction de l'absorption dans l'Al.

schéma du type 22*b* et en admettant une distribution isotrope des β et des électrons de conversion, nous avons :

$$N_{\beta_1} = N\omega_1(a_{\beta_1} + x a_{e_1^-}) ; \qquad N_{\beta_2} = N\omega_2(a_{\beta_2} + x a_{e_2^-}) ;$$

$$N_{\beta,\, e^-} = N\omega_1\omega_2(a_{\beta_1} x a_{e_2^-} + a_{\beta_2} x a_{e_1^-}) ;$$

où N est le nombre de désintégrations N_{β_1}, N_{β_2}, ceux des décharges dans les compteurs 1 et 2, et $N_{\beta,\, e^-}$ le nombre de coïncidences, ω_1, ω_2 les angles solides effectifs des compteurs, x le coefficient de conversion interne, a_{β_1}, a_{β_2}, $a_{e_1^-}$, $a_{e_2^-}$, les facteurs de transmission par les parois des compteurs, des négatons du spectre et de la raie électronique. La valeur des rapports $N_{\beta,\, e_2^-}/N_{\beta_2}$ prise, d'une part en extrapolant jusqu'à l'absorption zéro ($a_{\beta_2} = a_{e_2^-} = 1$), et prise lorsque la raie de conversion est absorbée ($a_{e_2^-} = 0$), permet d'obtenir $x = (5 \pm 2)$ o/o. La figure 26 montre que la raie électronique d'énergie $(0{,}4 \pm 0{,}1)$ MeV, provient de la conversion du γ de 0,4 MeV.

Nous avons repris ces mesures à l'aide du dispositif de coïncidences $\beta\beta$ avec compteur sans paroi.

La valeur de x obtenue est $(4{,}8 \pm 1{,}5)$ o/o.

§ 6. Etude de la possibilité d'un mode de désintégration par capture K. — Rappelons que p. 44 nous n'avons pu conclure sur l'existence d'une raie γ dure dans la désintégration de ^{198}Au. Nous avons donc cherché à mettre en évidence la capture K possible par le rayonnement K de fluorescence Pt ainsi que par le rayonnement Auger correspondant. Or nous avons trouvé le rayonnement γ de 0,4 MeV converti ; donc on observera le rayonnement K de fluorescence du Hg et le rayonnement Auger correspondant.

Dans la courbe d'absorption du rayonnement électronique nous avons observé (58) un rayonnement de (70 ± 7) keV qui peut provenir d'un rayonnement Auger. Dans la courbe d'absorption du rayonnement γ par la méthode de la chambre d'ionisation nous avons observé un rayonnement γ de (70 ± 10) keV, ce rayonnement peut être un rayonnement K de fluorescence.

Nous avons étudié le ou les rayonnements K par absorption et réflexion sélective (61), et la ou les raies Auger correspondantes à l'aide d'un compteur proportionnel (60).

a) *Absorption et réflexion sélective* (55). — La source radioactive est située à 10 cm. de la fenêtre (Al 4 mg./cm²) d'un compteur (3 cm. d'alcool, 17 cm. de xénon, point de fonctionnement 2 150 volts) ; sur le trajet des rayons sont interposés successivement des écrans de 3 cm. sur 1 cm. et d'environ 250 mg./cm² d'Au, Os, Ta et Lu ; dans le cas de la réflexion sélective un cylindre de Pb arrête les rayons allant directement de la source au compteur.

Après une première série d'expériences, pour tester la sensibilité de la méthode nous avons utilisé une source de ^{192}Ir dont 30 o/o des désintégrations sont accompagnées du rayonnement K du Pt. Nous avons mesuré par la technique des coïncidences le nombre de désintégrations de ^{198}Au et ^{192}Ir.

On a : $N = N_\beta N_\gamma / N_{\beta\gamma}$; où N, N_β, N_γ, $N_{\beta\gamma}$ sont respectivement par unité de temps le nombre de désintégrations, d'électrons, de rayons γ et de coïncidences β-γ. On obtient :

$$N_{Au} = 60 \cdot 10^6 \text{ désint./min.} \quad \text{et} \quad N_{Ir} = 5{,}8 \cdot 10^6 \text{ désint./min.},$$

soit :

$$N_{K_{Hg}} = 5 \cdot 10^6 \text{ désint./min.} \quad \text{et} \quad N_{K_{Pt}} = 1{,}75 \cdot 10^6 \text{ désint./min.}$$

avec une erreur de l'ordre de 10 o/o.

Le rayonnement K dû au Hg (conversion interne ($\alpha = 5$ o/o) d'un γ suivant la désintégration β^- de ^{198}Au) montrera une discontinuité entre le Ta et l'Os.

Le rayonnement K dû au Pt (soit conversion interne ($\alpha = 30$ o/o) d'un γ suivant la désintégration β^- de Ir, soit capture K possible de ^{198}Au) montrera une discontinuité entre le Lu et le Ta.

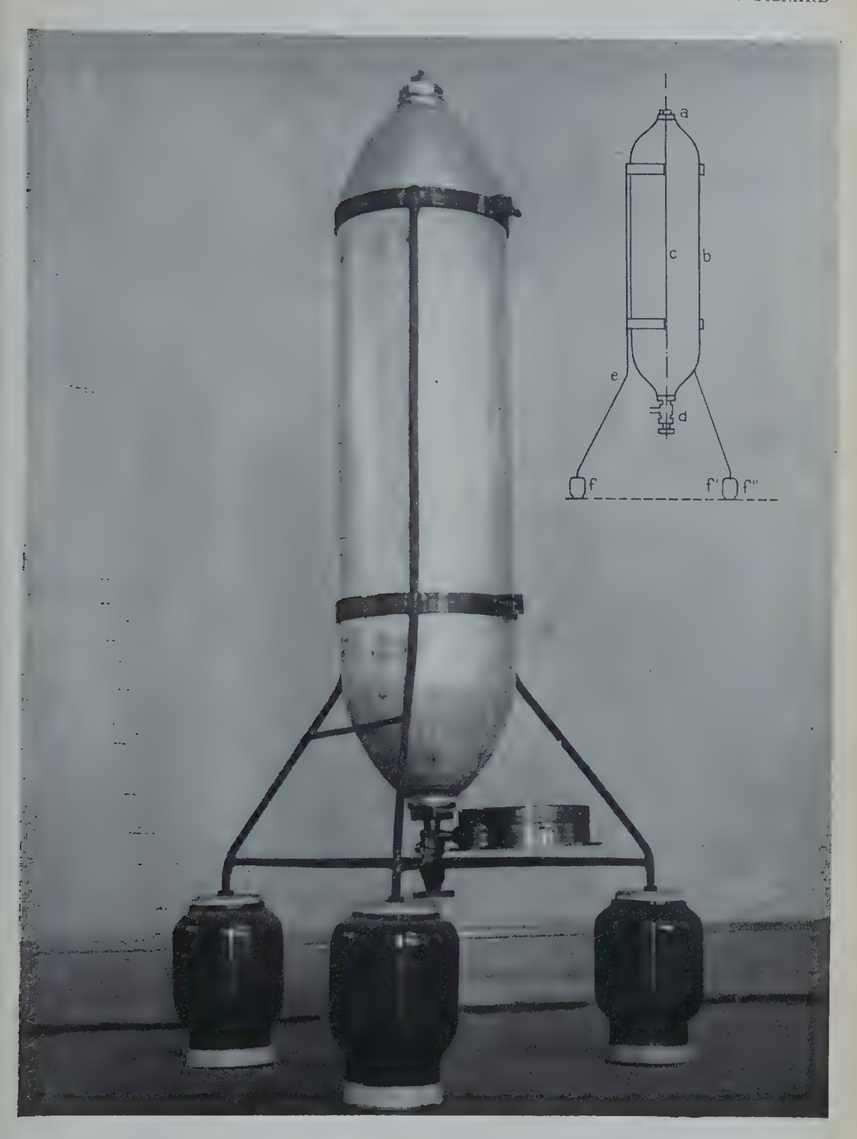


Fig. 27. — Compteur proportionnel à pression.
a) Entrée du fil, avec anneau de garde ; *b*) coque ; *c*) fil ; *d*) dispositif de remplissage ; *e*) support ; *f*, *f'*, *f''*) isolateurs.

Masson et Cie, Éditeurs

Les moyennes des résultats en nombre de coups par minute sont figurées dans le tableau VII.

TABLEAU VII

			Lu	Ta	Os	Au
1re série.	Au	Absorption	740 ± 148	500 ± 100	162 ± 28	230 ± 46
		Réflexion .	297,1 ± 3,25	296,8 ± 3,25	374,6 ± 5,4	802,5 ± 41
2e série .	Au	Réflexion .	292 ± 8	302 ± 8	374 ± 6	255 ± 15
	Ir	Réflexion .	34,5 ± 7	81 ± 5	90 ± 3	84 ± 3

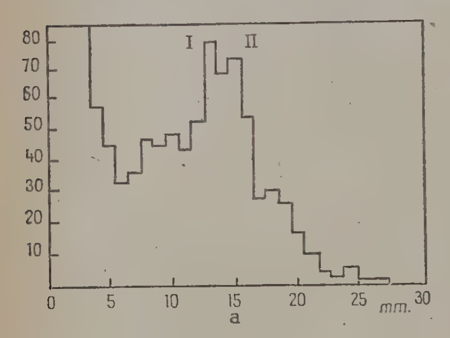
Tenant compte de l'intensité absolue des deux sources et des discontinuités signalées, on a une augmentation du nombre de coups de $78/3.10^6 = 26.10^{-6}$ par photon K_{Hg} et de $46/1,75.10^6 = 26.10^{-6}$ par photon K_{Pt} dû à l'Ir. Dans le cas de ^{198}Au la probabilité de désintégration par capture K sera $0,3/26.10^{-6} \times 60.10^6 = 2.10^{-4}$ et au maximum en tenant compte des erreurs $6,8/26.10^{-6} \times 60.10^6 = 4.10^{-3}$.

b) *Spectrographie β par compteur proportionnel.* — Le principe de cette technique de mesure (20, 37), est d'utiliser un compteur proportionnel relié à un amplificateur à gain élevé, le compteur fonctionne dans une région où le facteur de multiplication est suffisant pour que l'ionisation produite par un électron donne une impulsion décelable à la sortie de l'amplificateur; d'autre part, les dimensions du compteur sont telles que le parcours des électrons que l'on désire étudier est tout entier dans le compteur. Pour ces électrons la hauteur de l'impulsion sera une fonction croissante de l'énergie.

Nous avons utilisé un compteur constitué par une coque en duraluminium de 90 cm. de long et de 18,5 cm. de diamètre intérieur, le fil est une tige de laiton de 2 mm. de diamètre et de 50 cm. de longueur utile (fig. 27) sur laquelle sont déposés : 1) l'or radioactif de période 66 heures; 2) du ^{107}Cd de période 6 h. 7 donnant du $^{107}Ag^{+}$ la transition, en équilibre de régime, de $^{107}Ag^{+}$ donnant une raie de 93 keV qui sert à l'étalonnage. Le compteur est rempli d'argon pur à 2 o/o à une pression de 1,25 atm , une tension négative de 2 500 volts est appliquée à sa coque donnant ainsi un facteur de multiplication de l'ordre de 10^3; le fil est relié à la grille d'un préamplificateur (lampe gland 954), puis à un amplificateur à neutrons, légèrement modifié,

du C. E. A. L'enregistrement a été effectué : soit photographiquement, avec un oscillateur mécanique à spot lumineux, soit par l'intermédiaire d'un discriminateur et d'une échelle de 100.

Les mesures ont été effectuées le plus tôt possible après les irradiations (statistique fig. 28*a*, rayonnement dû à l'or et à l'argent) et également plusieurs jours après (statistique fig. 28*b*, rayonnement dû à l'or seul). Le pic I décroît de *a* à *b* avec la période de l'or, il est donc dû à la désintégration de ce nuclide. Le pic II*a* ne se retrouve pas sur la statistique *b*, il est donc dû à la transition de l'argent, dont l'activité est devenue complètement négligeable dans la statistique *b*. Dans la bande d'energie où sont compris des pics, l'ionisation est sensiblement proportionnelle à l'énergie, l'énergie de la raie γ de l'Ag étant 93 keV, celles des niveaux K du Hg et du Pt respectivement 82 et 78 keV, dans le cas d'une capture K de l'ordre de quelques o/o, la statistique devrait montrer 2 pics ou tout au moins un élargissement notable du pic I.



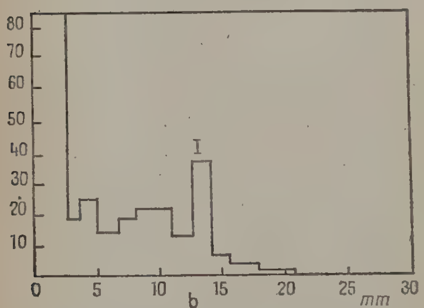


Fig. 28. — Statistiques de ^{198}Au, obtenues avec compteur proportionnel.

Les deux méthodes d'absorption et réflexion sélective, et du compteur proportionnel donnent donc des résultats concordants. Toutefois dans la seconde méthode, la mesure des intensités relatives des raies nécessite une amélioration de la stabilité du compteur et de l'enregistrement. Dès que cette mise au point technique sera faite, on peut espérer faire des mesures précises de spectrographie β dans la région des basses énergies, tout en employant des sources d'intensité très faible, ce qui ajoute encore à l'intérêt de la méthode.

§ 7. **Discussion des résultats.** — A) *Sur la non-complexité du spectre* β. — Notre résultat est en accord avec de nombreux auteurs qui l'ont étudié par plusieurs méthodes : coïncidences, Wiedenbech (72), Mitchel (51), Mandeville (45, 46), et nous-mêmes (58) ; par spectroscopie, Saxon (67), Siegbahn (68), Wilkinson et Pea-

cock (73) ; Wilson, Richardson (62, 63). Par contre, Lévy et Greuling (40) par spectrographie des électrons secondaires provenant des photons émis trouvent plusieurs raies et en déduisent l'existence d'un spectre complexe.

B) *Sur la non-complexité du rayonnement* γ. — La plupart des auteurs ne trouvent qu'un seul rayon γ : ce sont : Cork (17), Du Mont (24), Saxon (67), Siegbahn (68), Wilkinson et Peacock (73), et nous-mêmes. D'autre part Lévy et Greuling (40) ont trouvé trois quanta. Mandeville (45, 46) ainsi que Wiedenbeck et Chu (72) observent deux rayons γ. Ayant obtenu des coïncidences γ-γ, ils concluent à l'émission de deux rayons γ en cascade.

Nous avons reproduit dans le tableau VIII les résultats des auteurs qui ont cherché à obtenir des coïncidences γ-γ. Tous ces résultats sont concordants, ils ne permettent pourtant pas d'en déduire l'émission en cascade de deux rayons γ.

TABLEAU VIII

Auteurs et dates de publication	$(N_{\gamma\text{-}\gamma}/N_\gamma) \times 10^5$
Norling, 1941.	1 ± 13
Clark, 1942.	7,3 ± 1,5
Wiedenbeck, 1947.	10,3 ± 0,7
Mandeville, 1948,	Pas de valeur
Jurney, 1948.	3,8 ± 2,0 (¹) 4,3 ± 1,2 (²) 2,2 ± 1,0 (³)
Renard, 1949.	4,6 ± 0,5

(¹) Première mesure.
(²) Produit non purifié.
(³) Produit purifié.

En effet, l'estimation du nombre de coïncidences γ-γ par rayon γ à l'aide des courbes d'efficacité des compteurs en fonction de l'énergie des rayons γ (12, 44, 49, 59) donne dans les cas des divers schémas

de la figure 22 les résultats mentionnés dans le tableau IX. Cette estimation est faite avec notre dispositif géométrique et des compteurs β standards entourés de 0,4 mm. de Pb. Seule l'hypothèse du schéma 22*a* est compatible avec nos mesures. Toutefois, l'hypothèse du schéma 22*c* serait compatible si la proportion de rayons β formant la composante molle du spectre était notablement < 15 o/o.

TABLEAU IX

Valeurs calculées avec compteurs β standards entourés de 0,4 mm. de Pb.

	A	B	C
$\frac{N_{\gamma\text{-}\gamma}}{N_\gamma}$	~ 5 10^{-5}	40 ± 20 10^{-5}	30 ± 15 10^{-5}

Ces coïncidences peuvent être dues à des coïncidences entre les rayons γ et les photons de Bremsthralung. Un calcul grossier nous a donné une estimation en accord avec nos résultats.

C) *Sur le coefficient de conversion interne.* — Nous avons dressé le tableau des résultats obtenus (tableau X).

TABLEAU X

Auteurs	Méthodes	Valeurs
Richardson.	Wilson	10 o/o
Plesset.	spectro photo	4 o/o
Siegbahn.	spectro	∼ 1 o/o
Saxon.	spectro	1 o/o
Peacock.	spectro	2,5 o/o
Wiedenbeck.	coïncidences	4,70 ± 0,24 o/o
Renard.	coïncidences	5 ± 2 o/o 4,8 ± 1,5 o/o

Remarquons qu'à part la valeur trouvée par Plesset, les valeurs obtenues par spectroscopie sont nettement plus faibles que celles obtenues par coïncidences.

D) *Sur la possibilité de capture* K. — Nos expériences au compteur proportionnel et surtout celles de réflexion sélective nous portent à conclure que si une capture K existe, son intensité est de l'ordre de 10^{-2}, par rapport à celle de la désintégration β^-.

CHAPITRE III

Efficacité des compteurs à rayons γ.

§ **1. Introduction**. — Il y a une affinité évidente entre la détermination d'un schéma de désintégration par la méthode des coïncidences et la détermination de l'efficacité des compteurs à rayons γ par la même méthode. La mesure de l'efficacité suppose la connaissance du schéma de désintégration, et la connaissance de l'efficacité permet parfois de choisir entre divers schémas possibles de la désintégration d'un même nuclide.

Nous avons déjà donné la définition de l'efficacité d'un compteur à rayons γ pour des quanta d'énergie déterminée.

Rappelons brièvement les définitions et les notations.

Si un rayon γ traverse le compteur, nous appelons efficacité et désignerons par ε_γ la probabilité qu'à ce quanta de donner lieu à une décharge. Soit une source radioactive émettant N rayons monochromatiques par unité de temps et donnant n coups par unité de temps dans le compteur considéré, nous appelons rendement et désignerons par ρ_γ le rapport :

$$\frac{n}{N} = \rho_\gamma.$$

Nous pouvons relier le rendement à l'efficacité par la formule :

$$\rho_\gamma = \omega \varepsilon_\gamma k,$$

où ω est l'angle solide effectif et k le facteur d'absorption dans la paroi du compteur ; ce facteur est de la forme :

$$k = e^{-\frac{\mu}{\rho} m} ;$$

$\frac{\mu}{\rho}$ est le coefficient d'absorption massique et m l'épaisseur moyenne traversée en grammes-centimètre carré.

Le rendement est obtenu à partir de mesures en coïncidences et les formules employées seront développées dans le cas de chaque corps ; ω a été déterminé à partir du rayonnement du RaE, à l'aide de compteur à rayons β, en extrapolant les courbes d'absorption dans l'Al

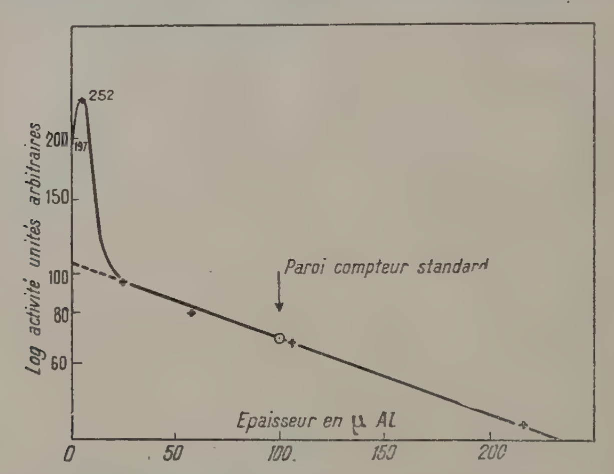


Fig. 29. — Absorption dans l'aluminium du rayonnement d'une source de RaD + RaE + RaF en équilibre, utilisation du compteur sans paroi.

obtenues avec un compteur à paroi de 0,1 mm. d'Al, un compteur à fenêtre de 19 µ d'Al, le compteur sans paroi (fig. 29) et également

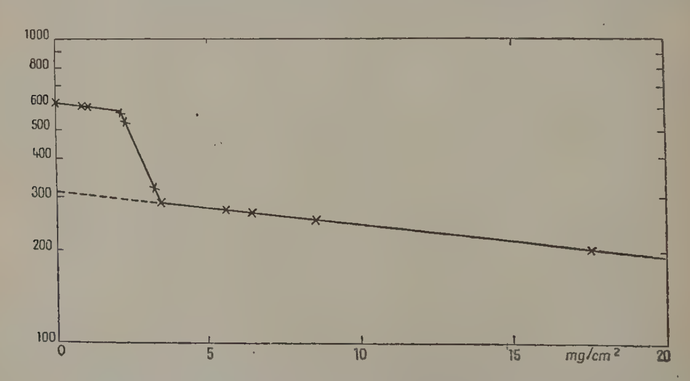


Fig. 30. — Absorption du rayonnement d'une source de RaD + RaE + RaF en équilibre, obtenue avec le dispositif de coïncidences avec compteurs sans paroi.

avec le dispositif de coïncidences $\beta\beta$ avec compteurs sans paroi (fig. 30).

Dans trois dispositifs les courbes d'absorption se recouvrent dans leur partie commune. Toutefois dans l'expérience faite avec le compteur sans paroi le point obtenu avec l'écran de 6 μ d'Al est peut-être aberrant. Des expériences sont en cours.

De toutes manières notre détermination d'ω_β par extrapolation est justifiée par le fait qu'à l'origine on a avec le compteur sans paroi 92 α pour 105 β et dans le dispositif à coïncidences sans paroi 310 α pour 310 β.

La masse superficielle moyenne traversée m a été déterminée par le rayonnement de dématérialisation du nuclide ^{61}Cu et le rayonnement de 2,6 MeV du ThC″, en utilisant divers compteurs à coque de Cu, d'épaisseur variant entre 0,1 et 2 mm. ; m a été trouvé égal à la masse superficielle de la paroi du compteur.

Pour les compteurs utilisés nous avons étudié la variation du rendement avec la distance. Nous avons calculé cette fonction en utilisant les formules de Norling (53) ; en supposant une répartition isotrope des électrons secondaires on a :

$$\psi = \frac{R_1}{\pi b} F\left[\operatorname{arc\,tg} \frac{l}{2c}, \sqrt{\frac{b^2 - c^2}{b^2}}\right]$$

et :

$$a + R_1 = b$$
$$a - R_1 = c.$$

R_1 est le rayon intérieur du compteur, l la longueur de fil, a la distance de la source au fil du compteur.

En supposant une répartition complètement anisotrope, c'est-à-dire tous les électrons secondaires émis vers l'avant dans la direction du quantum incident, on a :

$$\Phi = \frac{1}{\pi} \operatorname{arc\,tg} \frac{R_1 l}{2\sqrt{a^2 - R_1^2}\sqrt{\frac{l^2}{4} + a^2 - R_1^2}} + \Delta\Phi$$

avec les mêmes notations $\Delta\Phi$ étant un terme correctif.

Il est évident que la répartition réelle des électrons secondaires est un compromis entre ces deux formules.

Les points expérimentaux se placent entre les deux courbes (fig. 31). Dès que la distance de la source au compteur est petite par rapport aux dimensions du compteur, l'imprécision devient très grande ; d'autre part, dès que la distance de la source au compteur devient grande devant les dimensions du compteur les courbes données par les fonctions de Norling, la courbe expérimentale et la courbe représentant une variation inversement proportionnelle au carré de la distance sont confondues.

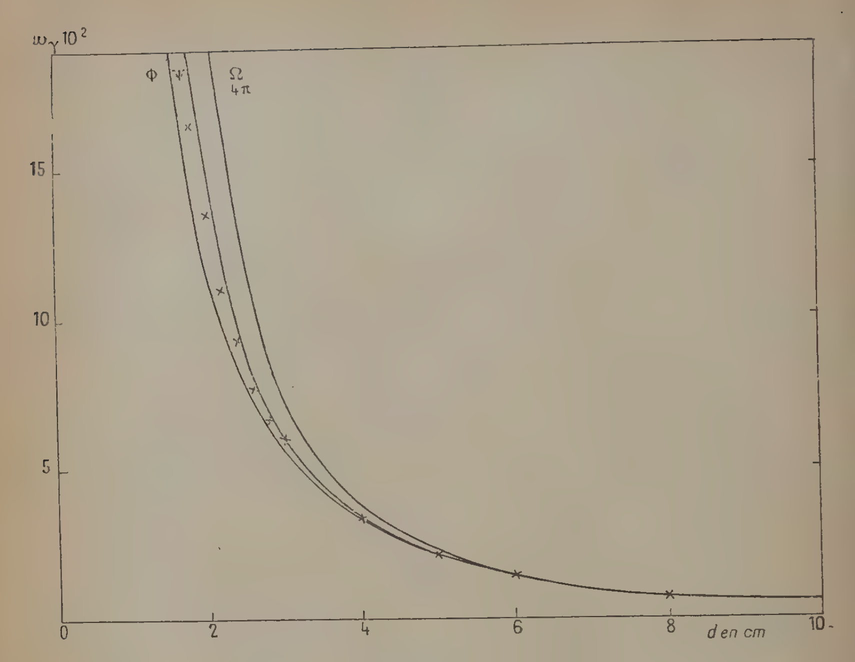


Fig. 31. — Fonction de la distance.

Φ, Ψ, courbes calculées d'après les formules de Norling.
+ points expérimentaux.
d, distance de la source au fil du compteur.

§ 2. **Mesures.** — Nous avons utilisé des corps dont le schéma de désintégration a déjà été étudié :

1° ^{52}V, sous forme de V_2O_5, pour l'énergie de 1,46 MeV ;

2° ^{28}Al, pour l'énergie de 1,8 MeV ;

3° ^{24}Na, sous forme de CO_3Na_2, pour les énergies de 1,38 et 2,76 MeV ;

4° ^{198}Au, pour l'énergie de 0,4 MeV ;

5° ^{64}Cu, sous forme de CuS, pour l'énergie du rayonnement d'annihilation de 0,51 MeV.

D'autre part, des mesures directes ont été effectuées avec :

1° ThC″, d'une source de RTh, pour l'énergie de 2,6 MeV ;

2° ^{64}Cu, pour le rayonnement de 0,51 MeV.

Les résultats des mesures sont donnés dans le tableau XI.

a) *Vanadium.* — Nous avons utilisé un porteur de 2 mg. de V_2O_5 en poudre, irradié pendant 10 minutes aux neutrons lents. Le schéma de désintégration peut être représenté par le schéma 32*a*. Dans la mesure des coïncidences β-γ, en utilisant un compteur à rayons β

dont la paroi arrête les électrons de la transition isomérique (0,3 mm. d'Al) les négatons du spectre β seront seuls comptés. La proportion de rayons γ donnant des décharges dans le compteur à rayons β est de l'ordre de 1 o/o et peut être négligée à la précision des mesures ; d'autre part, l'épaisseur du compteur à rayons γ est suffisante pour arrêter tous les électrons.

On a :

$$N_\beta = N\rho_\beta$$
$$N_\gamma = N\rho_\gamma$$
$$N_{\beta\text{-}\gamma} = N\rho'_\beta\rho_\gamma$$

N_β, N_γ, $N_{\beta\text{-}\gamma}$, N étant respectivement le nombre d'impulsions provenant du compteur rayons β, du compteur à rayons γ, en coïncidences et le nombre de désintégrations de la source pendant l'unité de

Fig. 32. — *a, b, c, d.*
a, ^{52}V ; *b*, ^{28}Al ; *c*, ^{24}Na ; *d*, ^{198}Au.

temps ; ρ_β, ρ_γ les rendements des compteurs β et γ. Nous avons avec les notations de l'introduction :

$$\rho_\gamma = \omega_\gamma \varepsilon_\gamma k,$$

d'où nous pouvons tirer la valeur de l'efficacité.

b) *Aluminium.* — Le porteur est une feuille d'Al de 3 cm. sur 1 cm., de 4×10^{-2} mm. d'épaisseur, pur à 0,997, irradiée pendant 10 minutes par neutrons lents. Le schéma de désintégration du nuclide ^{28}Al peut être représenté par le schéma 32*b* (6) et le rendement et l'efficacité sont obtenus en utilisant les mêmes formules que dans le cas de ^{52}V.

c) *Sodium.* — Nous avons irradié du CO_3Na_2 par des deutons de 6,8 MeV pendant des temps allant de 1 à 5 heures. Le produit est dissous et neutralisé et une goutte de la solution déposée sur un porteur d'acétate de cellulose, constitue la source après séchage à l'étuve. La source décroît avec une période pure de 14,8 heures à 1 o/o près. En admettant le schéma proposé par Elliot et Albur-

ger (1, 26) (schéma 32*c*), et en négligeant les électrons de conversion, nous obtenons une valeur moyenne du rendement, d'où, le point obtenu pour le ^{52}V servant de comparaison, nous pouvons tirer les valeurs de l'efficacité pour les énergies de 1,38 et 2,76 MeV. Nous avons utilisé pour déterminer le rendement les formules (avec les notations habituelles) :

$$N_\beta = N\rho_\beta$$
$$N_\gamma = N\omega_\gamma(\varepsilon k + \varepsilon' k') = N\rho_{\gamma\ \text{total}}$$
$$N_{\gamma\gamma} = N\rho_\beta\omega_\gamma(\varepsilon k + \varepsilon' k')$$

ε, ε', k, k' étant respectivement les valeurs de l'efficacité et du facteur de transmission pour les raies de 1,38 et 2,76 MeV.

d) *Or*. — Nous avons utilisé différentes feuilles d'or de 3 cm. sur 1 cm. et de 1 cm. sur 1 cm. d'épaisseurs, 10, 5 et 0,5 μ, irradiées par neutrons lents pendant des temps variant de quelques heures à 1 mois. Nous avons trouvé, dans tous les cas, une période pure de 66 heures à 1 o/o près. Le schéma le plus probable est celui représenté par le schéma 32*d*.

En négligeant les électrons de conversion on obtient le rendement en utilisant les mêmes formules que dans le cas de ^{28}Al.

e) *Cuivre*. — Nous avons utilisé la réaction Ni(d, p) Cu par la méthode décrite par Savel (66), pour obtenir le nuclide ^{61}Cu. Après séparation chimique et centrifugation, le précipité de CuS est déposé sur un porteur d'acétate de cellulose. L'activité du produit mesurée quelques heures après la fin de l'irradiation décroît avec une période pure de 3,4 heures à 2,5 o/o près. La source est entourée d'une feuille de Pb de 1 mm. d'épaisseur; les β^+ sont ainsi arrêtés. En faisant l'hypothèse, que deux rayons γ de 510 keV sont émis à chaque annihilation, et qu'ils sont émis dans deux directions diamétralement opposées, les mesures en coïncidences γ-γ permettent de remonter au nombre de désintégrations et à l'efficacité. On a les formules :

$$N_{\gamma_1} = 2N\omega\varepsilon_\gamma k_1$$
$$N_{\gamma_2} = 2N\omega\varepsilon_\gamma k_2$$
$$N_{\gamma\text{-}\gamma} = N\omega\varepsilon_\gamma^2 k_1 k_2$$

N, N_{γ_1}, N_{γ_2}, $N_{\gamma\text{-}\gamma}$ étant respectivement les nombres : de désintégrations, de décharges dans le compteur 1 et le compteur 2 et en coïncidences ; ω l'angle solide effectif des deux compteurs (le même pour les deux compteurs) ; les autres notations sont conformes à celles déjà mentionnées dans l'introduction. Remarquons que la corrélation angulaire des deux γ donne des formules différentes de celles établies dans le cas général des coïncidences γ-γ.

§ 3. **Mesures absolues directes.** — Nous voulons parler des mesures absolues que nous avons effectuées à titre de contrôle avec le rayonnement du ThC″ et le rayonnement d'annihilation du nuclide ^{61}Cu.

a) *Thorium C″.* — Nous avons utilisé le rayonnement, filtré par 3,5 cm. de Pb, d'une source de RTh équivalente à 0,126 mg. de Ra préparée et étalonnée par la méthode du grand condensateur à l'Institut du Radium.

b) *Cuivre.* — Le nuclide ^{61}Cu a été préparé par la même méthode que précédemment, nous nous sommes servis du même échantillon que celui employé dans les mesures en coïncidences; nous avons utilisé un compteur à rayons β en Al de 0,1 mm. d'épaisseur et le

TABLEAU XI

Nuclide	Energie (en MeV)	Efficacité × 10+³		
		Cu	Al	Au
^{52}V	1,46	10,3 ± 0,5	11 + 1	12,6 ± 1
^{28}Al	1,8	12,8 ± 0,7		13,5 ± 0,5
^{24}Na	Total	27,5 ± 0,5	28,8 ± 0,4	29 ± 2
	2,76	19	18,8	18 ± 1
	1,38	8,5	10	11 ± 1
^{198}Au	0,41	2 ± 0,1	1,72 ± 0,1	12 ± 2
^{61}Cu	0,51 (1)	3,2 ± 0,1	3,7 ± 0,2	10 ± 1
	0,51 (2)	3,5 ± 0,2	3,9 ± 0,3	7 (3)
Th C″	2,62	18,4 ± 0,5	18,4 ± 0,5	18 ± 0,5

(1) Mesure en coïncidences.
(2) Mesure absolue directe.
(3) Valeur estimée.

compteur sans paroi précédemment décrit, pour déterminer l'absorption dans la paroi et en utilisant un diaphragme canalisant un faisceau de β^+, nous avons pu déterminer le nombre de désintégrations de la source. De là, on obtient directement le rendement et l'efficacité. Cette méthode est peu précise, ce qui peut expliquer les différences avec les résultats obtenus par la méthode des coïncidences. D'autre part, dans les mesures en coïncidences, nous avons supposé que le rayonnement d'annihilation n'est constitué que de quanta de 0,51 MeV, alors que la théorie prévoit un rayonnement de 1 MeV (de l'ordre 10 o/o du rayonnement total dans le cas des éléments lourds), et que ce rayonnement a déjà été observé (34).

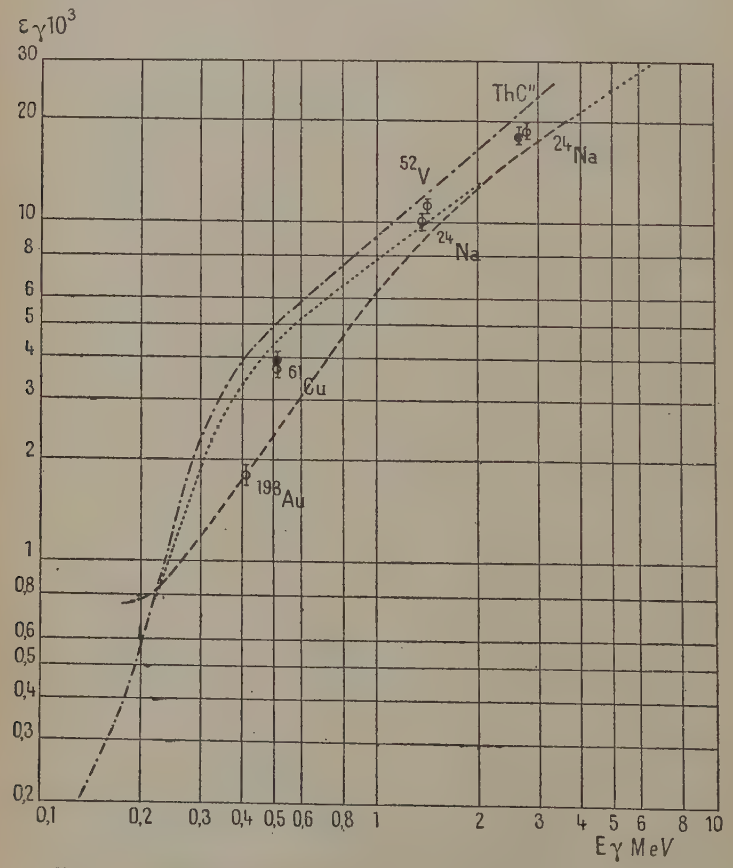


Fig. 33. — Efficacité des compteurs à rayons γ à paroi d'Al.
— — — — Bradt et al... ; —.—.—.— Maier-Leibnitz ; .... N. Marty ; Renard, Φ mesures en coïncidences ; ● mesures absolues directes.

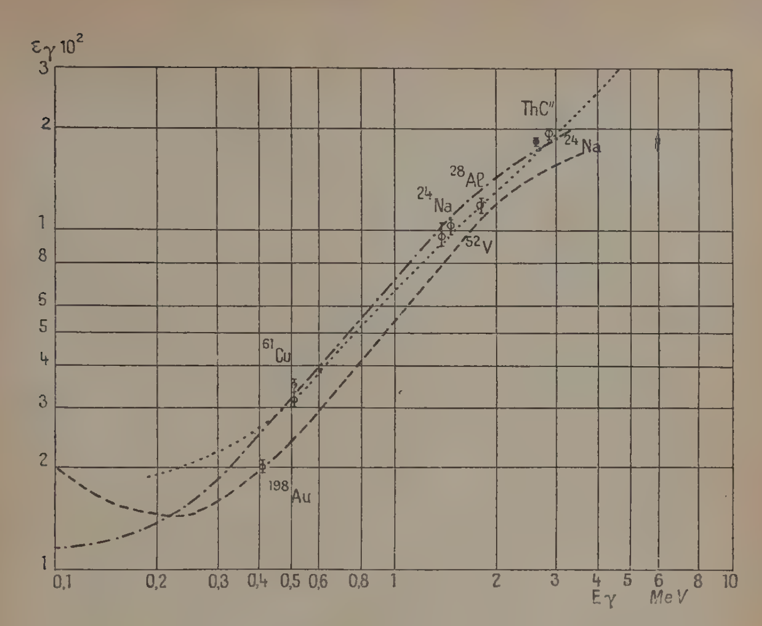


Fig. 34. — Efficacité des compteurs à rayons γ à paroi de Cu.
— — — — Bradt et al... ; —.—.—.— Maier-Leibnitz ; .... N. Marty ;
Renard : ɸ mesures en coïncidences ; ● mesures absolues directes.

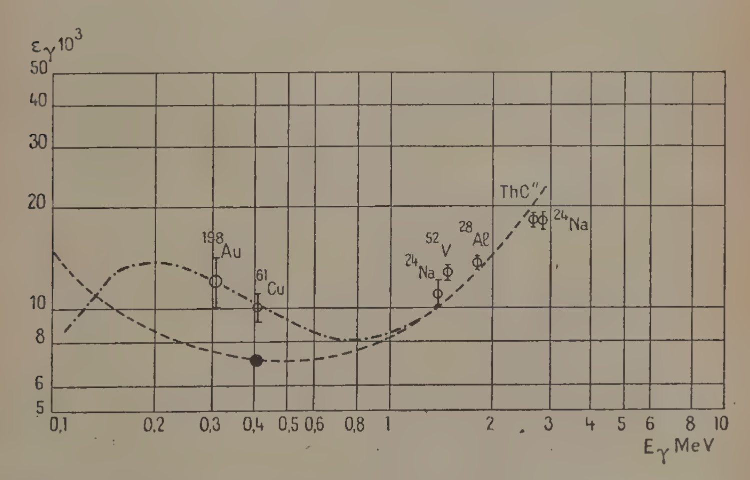


Fig. 35. — Efficacité des compteurs à rayons γ à coque d'Or et de Plomb.
Plomb : — — — — Bradt et al... ; —.—.—.— Maier-Leibnitz.
Or : Renard, ɸ Mesures en coïncidences ; ● Mesures absolues directes.

§ 4. **Résultats.** — Nous avons comparé nos résultats (tableau XI) à ceux obtenus par Norling (53), Bradt et al. (12), Maier-Liebnitz (44) et Dunworth (25), ainsi qu'aux résultats théoriques et semi-théoriques de Von Droste (23), Yukava et Sakata (76) et N. Marty (49). Les courbes sont dessinées (fig. 33, 34 et 35) pour le Cu, l'Al et l'Au. Le

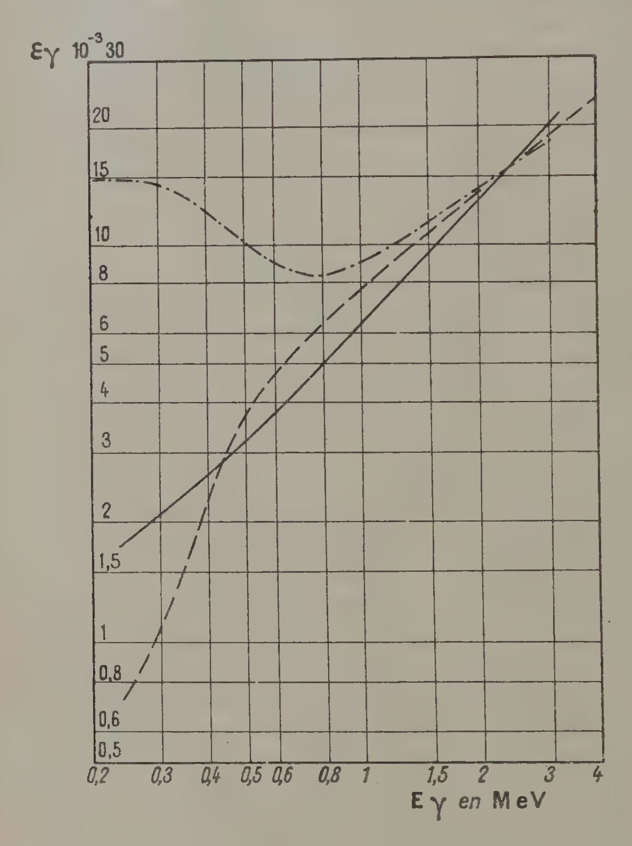


Fig. 36. — Efficacité des compteurs à rayons γ.

— — — — Coque d'Al ; ———— Coque de Cu ; —.—.—.— Coque d'Au.

décalement systématique de certaines courbes provient vraisemblablement de différences entre les dispositifs expérimentaux. La figure 36 reproduit nos résultats quant aux efficacités pour les divers matériaux utilisés. La figure 37 représente les rapports $\frac{\varepsilon k}{\varepsilon' k'} = \frac{\rho}{\rho'}$, en fonction de l'énergie du rayonnement ; les facteurs k et k' sont calculés pour une épaisseur de paroi égale au parcours maximum des électrons secondaires pouvant être créés dans cette paroi ; nous avons utilisé la

valeur moyenne déduite des relations parcours-énergie des rayons β, de Coryell $E_{\beta} = \frac{R + 0,094}{0,526}$ (formule donnée au cours d'une causerie), et de Flammersfeld (30), ainsi que d'une courbe venant de Princeton.

Ces courbes ont été établies en vue de vérifier les efficacités obtenues par la méthode des coïncidences, dans l'étude d'un nuclide dont

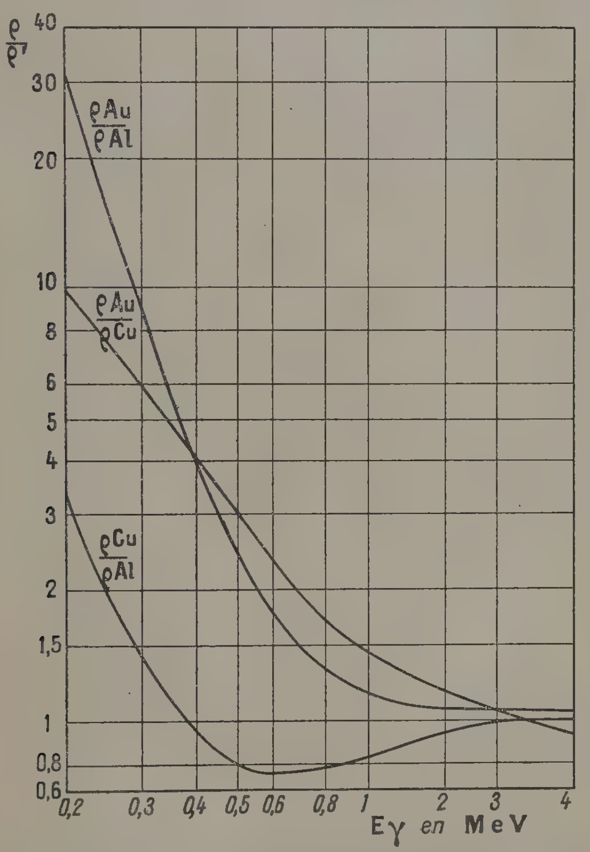


Fig. 37. — Rapports des rendements des divers compteurs en fonction de l'énergie des rayons γ ; pour une épaisseur de paroi correspondant au parcours maximum des électrons secondaires.

le schéma de désintégration n'est pas encore définitivement établi ou est controversé. Ces courbes se sont révélées utiles pour notre étude du schéma de désintégration de ^{198}Au. Dans cette étude nous avons supposé la continuité de l'efficacité avec l'énergie ; en fait, dans la région utilisée, l'éventualité d'une discontinuité est improbable théoriquement, ce qui justifie notre manière de procéder.

CONCLUSIONS

§ **1. Quant aux méthodes.** — Nous avons utilisé diverses méthodes ; parmi celles-ci nous avons fait une large part à la méthode des coïncidences. Cette méthode d'investigation s'est montrée extrêmement souple et fructueuse ; toutefois elle doit être utilisée concurremment avec d'autres méthodes.

§ **2. Quant aux résultats.** — La radioactivité de ^{52}V a été étudiée : nous avons mis en évidence un groupe d'électrons mous. Ces électrons ne sont pas couplés aux rayons β. Un schéma de transition a été proposé pour interpréter l'origine de ces électrons : transition isomérique du ^{52}V dont la période serait 2,55 minutes. Le rayonnement γ de cette transition aurait une énergie de 250 keV environ et serait presque entièrement ou totalement converti.

Le schéma de désintégration du nuclide ^{198}Au, le plus probable est celui d'un spectre β^- simple d'énergie maximum 0,95 MeV, suivi d'un rayon γ de 0,4 MeV converti ; le coefficient de conversion interne étant de l'ordre de 5 o/o. Ce schéma est en accord avec les résultats de la quasi-totalité des auteurs, si l'on admet soit certaines mesures perturbées par une impureté, soit une mauvaise interprétation du rapport $\frac{N_{\gamma\gamma}}{N_{\gamma}}$, nous avons établi des courbes d'efficacité des compteurs à rayons γ. Ces courbes sont en accord avec les déterminations d'autres auteurs.

BIBLIOGRAPHIE

1. D. E. Alburger. — *Phys. Rev.*, 1948, **73**, 344.
2. E. Amaldi, O. d'Agostino, E. Fermi, B. Pontecorvo, F. Rasetti et E. Segré. — *Proc. Roy. Soc.*, 1935, A **149**, 522.
4. E. Berlovich. — *J. exp. Theo. Phys.*, 1946, **16**, 547.
5. A. Berthelot. — *J. Phys. et Ra.*, 1946, **7**, 186.
6. E. Bleuler et W. Zünti. — *Helv. Phys. Acta*, 1947, **20**, 195.
7. W. Bothe et H. Geiger. — *Zeit. f. Phys.*, 1925, **32**, 639.
8. W. Bothe et W. Kolhörster. — *Naturwiss.*, 1928, **16**, 1045.
9. W. Bothe. — *Zeit. f. Phys.*, 1929, **59**, 1.
10. W. Bothe et Von Baeyer. — *Göttinger Nachr.*, 1935, **1**, 195.
11. R. Bouchez et G. A. Renard. — *J. Phys. et Ra.*, 1947, **8**, 289.
12. H. Bradt, P. C. Gugelot, O. Huber, H. Medicus, P. Preiswerk et P. Sherrer. — *Helv. Phys. Acta*, 1946, **19**, 77.
13. E. L. Brady et M. Deutsch. — *Phys. Rev.*, 1947, **72**, 870.
14. E. L. Brady et M. Deutsch. — *Phys. Rev.*, 1948, **74**, 1541.
15. A. Clark. — *Phys. Rev.*, 1942, **61**, 242.

16. R. Cohen. — *J. Phys. et Ra.*, 1948, **9**, 256.
17. J. M. Cork. — *Phys. Rev.*, 1947, **72**, 581.
18. J. M. Cork et J. Halpern. — *Phys. Rev.*, 1940, **58**, 201.
19. J. M. Cork et R. L. Thornton. — *Phys. Rev.*, 1937, **51**, 59.
20. S. C. Curran, J. Angus et A. L. Cockroft. — *Nature*, 1948, **162**, 302.
21. Dancoff et Morisson. — *Phys. Rev.*, 1939, **55**, 122.
22. S. de Benedetti et F. K. McGowan. — *Phys. Rev.*, 1948, **74**, 728.
23. Von Droste — *Zeit. f. Phys.*, 1936, **100**, 529.
24. W. M. Du Mont, D. A. Lind et B. B. Waston. — *Phys. Rev.*, 1948, **73**, 1392.
25. J. V. Dunworth. — *Rev. Sc. Instr.*, 1940, **11**, 167.
26. L. G. Elliot, M. Deutsch et A. Roberts. — *Phys. Rev.*, 1943, **63**, 386.
27. D. L. Falkoff et G. E. Uhlenbeck. — *Phys. Rev.*, 1948, **73**, 649.
28. N. Feather et J. Dainty. — *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 1944, **40**, 57.
29. R. Fermi, E. Amaldi, O. d'Agostino, F. Rasetti et A. Segré. — *Proc. Roy. Soc.*, 1934, A **146**, 483.
30. Flammersfeld. — *Z. f. Naturforsch.*, 1947, **2a**, 86.
31. G. Goertzel. — *Phys. Rev.*, 1946, **70**, 897.
32. D. R. Hamilton. — *Phys. Rev.*, 1940, **58**, 122.
33. S. Jnanananda. — *Phys. Rev.*, 1946, **70**, 812.
34. F. Joliot. — *C. R. Acad. Sc.*, Paris, 1934, **198**, 81.
35. E. T. Jurney et M. R. Keck. — *Phys. Rev.*, 1948, **73**, 1220.
36. E. T. Jurney. — *Phys. Rev.*, 1948, **74**, 1049.
37. D. H. W Kirkwood, B. Pontecorvo et G. C. Hanna. — *Phys. Rev.*, 1948, **74**, 497.
38. L. W. Labaw. — *Rev. Sci. Instr.*, 1948, **19**, 390.
39. J. L. Lawson et J. M. Cork. — *Phys. Rev.*, 1940, **58**, 580.
40. P. W. Lévy et E. Greuling. — *Phys. Rev.*, 1948, **73**, 83.
41. E. McMillan, M. Kamen et S. Ruben. — *Phys. Rev.*, 1937, **52**, 375.
42. M. L. Madansky et M L. Wiedenbeck. — *Phys. Rev.*, 1947, **72**, 185.
43. Von H. Maier-Leibnitz. — *Phys. Zeit.*, 1943, **18**, 333.
44. Von H. Maier-Leibnitz. — *Zeit. Naturforsch.*, 1946, **1**, 243.
45. C. E. Mandeville et M. V. Scherb. — *Phys. Rev.*, 1948, **73**, 90.
46. C. E. Mandeville et M. V. Scherb. — *Phys. Rev.*, 1948, **73**, 634.
47. J. Martelly. — *Thèse Paris*, 1944.
48. N. Marty. — *J. Phys. et Ra.*, 1944, **7**, 276.
49. N. Marty. — *J. Phys. et Ra.*, 1946, **8**, 29.
50. A. C. G. Mitchell, L. M. Langer et P. W. McDaniel. — *Phys. Rev.*, 1940, **57**, 1107.
51. A. C. G. Mitchell. — *Rev. Mod. Phys.*, 1948, **20**, 296.
52. F. Norling. — *Zeit. f. Phys.*, 1936, **111**, 478.
53. F. Norling. — *Ark. Mat. Astr. Fys.*, 1941, **27** A, no 27.
54. L. D. Norris et M. G. Inghram. — *Phys. Rev.*, 1948, **73**, 350.
55. R. D. O'Neal et G. Scharf-Goldhaber. — *Phys. Rev.*, 1942, **62**, 401.
56. E. H. Plesset. — *Phys. Rev.*, 1942, **62**, 181.
57. G. A. Renard. — *C. R. Acad. Sc.*, Paris, 1946, **223**, 945.
58. G. A. Renard. — *C. R. Acad. Sc.*, Paris, 1948, **226**, 1269.
59. G. A. Renard. — *J. Phys. et Ra.*, 1948, **9**, 212.
60. G. A. Renard. — *C. R. Acad. Sc.*, Paris, 1949, 228, 310.
61. G. A. Renard. — *C. R. Acad. Sc.*, Paris, 1949, 228, 387.

62. J. R. Richardson. — *Phys. Rev.*, 1938, **53**, 942.
63. J. R. Richardson. — *Phys. Rev.*, 1939, **55**, 609.
64. B. Rossi. — *Nature*, 1930, **125**, 636.
65 J. Rotblatt. — *Proc. Roy. Soc.*, 1940, **177**, 260.
66. P. Savel. — *Cahiers de Phys.*, 1944, **19**, 39.
67. D. Saxon. — *Phys. Rev.*, 1948, **73**, 811.
68. K. Siegbahn. — *Proc. Roy. Soc.*, 1947, **189** A, 527.
69. G. J. Sizoo et C. Eykman. — *Physica*, 1939, **6**, 332.
70. H. Volz. — *Fortschr. Phys.*, 1935, **93**, 539.
71. H. Walke. — *Phys. Rev.*, 1937, **52**, 777.
72. M. L. Wiedenbeck et K. Y. Chu. — *Phys. Rev.*, 1947, **72**, 1164.
73. R. G. Wilkinson et C. L. Peacok. — *Phys. Rev.*, 1948, **74**, 1250.
74. C. N. Yang. — *Phys. Rev.*, 1948, **74**, 764.
75. T. Yuasa. — *Thèse Paris*, 1944.
76. H. Yukawa et S. Sakata. — *Sci. Pap. Inst. Chem. Phys. Res. Tokyo*, 1937, **31**, 187.

RECHERCHES SUR LES FONDEMENTS DU CALCUL QUANTIQUE DES PROBABILITÉS DANS LES CAS PURS (ESPACE DE HILBERT. PRINCIPE D'ONDULISATION)

Par Georges BODIOU

SOMMAIRE. — Ce travail a pour but de fonder directement la mécanique ondulatoire sur une critique de l'emploi du calcul des probabilités et des répartitions normales de Laplace-Gauss conçues comme des instruments de l'application du nombre sur le réel.

I. — Nous montrons d'abord comment s'est progressivement dégagé le caractère probabiliste essentiel de la théorie et en quoi certaines de ses conséquences, en particulier les interférences de probabilités, sont inassimilables par le calcul classique des probabilités. Cela tient à ce que les dépendances stochastiques sont réalisées par l'intermédiaire de l'espace de Hilbert-Hermite (Cette notion toute nouvelle de dépendance stochastique complexe nous conduit en IV à l'étude de types particuliers de corrélation). Or, un des résultats principaux de notre travail est de démontrer que l'on peut introduire ce nouveau mode de dépendance stochastique par une critique des jugements disjonctifs *a posteriori* : « a_1 ou a_2 », quand a_1 et a_2 ne sont pas formellement contradictoires et qu'il n'y a aucun critère objectif permettant de vérifier le bien-fondé de l'alternative ; la seule méthode d'attribution de a_1 ou a_2 étant purement aléatoire, nous sommes conduits à concevoir une « disjonction tempérée » remplaçant dans ce cas la disjonction métaphysique stricte (II). La démarche est analogue à celle qui a réduit le concept métaphysique d'instantanéité à distance au seul contenu objectif que peut lui donner l'étude des signaux ; si, donc, le caractère corpusculaire de certains couplages de a_1 ou a_2 à un caractère conséquent b_i était jugé solidaire du caractère disjonctif strict de l'attribution de a_1 ou de a_2, nous le libérons de cet absolu ; la simple tolérance, entre la probabilité quantique et la probabilité classique, d'un écart relatif égal à l'imprécision de la disjonction objective,

conduit à introduire l'espace de Hilbert ; d'où découlent interférences de probabilités et complémentarité.

III. — Dans le cas particulier des coordonnées et des moments conjugués nous montrons que leur dépendance stochastique sera nécessairement réalisée par une transformation de Fourier de leurs probabilités complexes l'une dans l'autre, en postulant simplement que leurs densités de probabilité doivent pouvoir être simultanément gaussiennes sans corrélation. Ce postulat de sauvegarde des gaussiennes simultanées équivaut donc au principe heuristique d'ondulisation ; il introduit, d'autre part, la constante de Planck comme élément mathématique nécessaire à sa satisfaction ainsi que la forme la plus simple des relations d'incertitude de Heisenberg. Il a, par ailleurs, un sens très clair de sauvegarde de la théorie classique de la mesure, et on peut ajouter pour le rendre plus naturel quelques privilèges des gaussiennes, quant à la « continuité presque sûre » des p et des q, à la permanence de forme en l'absence de champ, et à la « précision simultanée » des mesures des p et des q, utilisable dans le passage du quantique au classique (V).

Plan du travail

I. — *Les concepts et propositions fondamentaux de la mécanique quantique et leurs conséquences statistiques inassimilables par le calcul classique des probabilités.*

I-A. Evolution des exposés des fondements de la mécanique quantique.
I-B. Propriétés de la dépendance stochastique quantique inassimilables par la statistique classique (appositions ; interférences).

II. — *Introduction de l'espace de Hilbert.*

II-A. Caractère aléatoire de certaines disjonctions *a posteriori* ; schématisation appropriée du corpuscule en concept de poids corpusculaire.
II-B. Autres interprétations éventuelles de l'écart quantique (modification des probabilités de Bayes ; espaces distanciables ; pseudo-appositions).

III. — *Fondements du principe d'ondulisation.*

III-A. Méthodes connues d'introduction.
III-B. Démonstration du principe d'ondulisation à partir de la composition quantique des probabilités et d'un postulat de sauvegarde des gaussiennes simultanées, sans corrélation (signification).

IV. — *Coefficient complexe de corrélation quantique.*

IV-A. Définition, propriétés, renforcement des relations d'incertitude.
IV-B. Corrélation et transition.

V. — *Recherche des densités de probabilité de forme permanente.*

V-A. Définition et conditions de permanence.

V-B. Etroitesse simultanée des répartitions de probabilités pour les q et les p.

V-C. Raccordement de la mécanique quantique à la mécanique classique (déterministe et statistique) en utilisant les « éléments de quasi-trajectoires ».

VI. — *Conclusion : Schéma d'un exposé probabiliste des fondements de la mécanique quantique.*

I. — Les concepts et propositions fondamentaux de la mécanique quantique et leurs conséquences statistiques inassimilables par le calcul classique des probabilités.

Nous voulons montrer, par une analyse des fondements et des difficultés d'interprétation de leurs conséquences, qu'il est naturel de chercher, et possible de parvenir à fonder la mécanique quantique sur des postulats purement probabilistes, suffisamment élémentaires pour qu'ils aient une signification immédiate et permettent de surmonter le caractère purement heuristique de la théorie actuelle. Cette méthode de justification seulement *a posteriori* de principes purement formels : dépendances stochastiques par l'intermédiaire d'un espace de Hilbert, principe d'ondulisation, nous paraît révélatrice du fait que l'on n'a pas encore explicité l'essentiel de la théorie en cause ; or cette mise en évidence des fondements n'est pas seulement importante pour la théorie considérée, mais intéresse la méthode scientifique elle-même. L'effort axiomatique prend ainsi une valeur pratique égale à sa valeur formelle.

Afin de rendre manifeste la prise de conscience progressive du caractère essentiellement probabiliste de la mécanique quantique à partir de ses origines : mécanique ondulatoire de L. de Broglie, mécanique des matrices de Heisenberg, nous rappellerons les exposés classiques de Dirac (1) ; nous suivrons l'évolution de ces exposés chez von Neumann (2) : régularisation de certains calculs purement symboliques de Dirac, commencement de réduction des postulats statistiques ; puis

(1) Dirac. *Principes de la mécanique quantique*, traduct. Proca-Ullmo, 1929; *id.*, 2e édit. anglaise, 1935.

(2) von Neumann. *Fondements math. de la mécan. quant.*, traduct.

chez Tolman [1] par qui le concept de densité complexe de probabilité et la dépendance entre les densités respectives des coordonnées et des moments conjugués sont mis directement, mais toujours sans justification *a priori*, à la base de l'exposé ; enfin chez M. J.-L. Destouches [2] qui souligne l'importance essentielle de l'expression des probabilités par les carrés des modules d'éléments complexes d'un espace hilbertien, après en avoir commencé une justification basée sur la composition de certaines d'entre ces probabilités.

Les résultats principaux que nous avons établis sont regroupés dans la conclusion de notre travail (VI).

On trouvera notamment :

En II-A l'introduction de l'espace hilbertien à partir de l'interférence des probabilités ; celle-ci est fondée sur la reconnaissance du caractère aléatoire des jugements disjonctifs $a_1 \vee a_2$ quand ils sont *a posteriori* et que a_1 et a_2 sont des propositions non contradictoires : $a_1 \neq \sim a_2$ (non a_2) ; le remplacement de la disjonction est assuré par un nouveau concept, celui de poids corpusculaire, dont l'origine est dans la méthode même que l'on utilise pour réduire le jugement disjonctif à son contenu objectif ; la démarche est la même que celle qui conduit à la relativité restreinte par la critique du concept métaphysique de simultanéité à distance.

Et, en III-B, l'introduction du principe d'ondulisation par la sauvegarde des répartitions gaussiennes [3] simultanées des p et des q sans corrélation, ce que nous commentons ensuite en indiquant les privilèges des répartitions gaussiennes susceptibles de justifier leur sauvegarde.

I-A. Evolution schématique des exposés des fondements de la mécanique quantique. — I-A-1. ORIGINE HISTORIQUE DES CONCEPTS D'« ÉTAT » ET D'« OPÉRATEUR ». — Ce sont d'abord développées parallèlement la mécanique ondulatoire (L. de Broglie-Schrödinger) et la mécanique des matrices (Heisenberg).

La première liait à tout corpuscule en mouvement uniforme de vitesse v une oscillation monochromatique : $S = A(xyz) . \sin 2\pi\nu t$ avec : $h\nu = c^2 m_0$; S satisfaisant à l'équation de propagation :

$$\Delta S - \frac{1}{u^2} \cdot \frac{\partial^2 S}{\partial t^2} = 0, \quad \text{qui s'écrit :} \quad \Delta A(xyz) + \frac{4\pi^2}{h^2} m^2 v^2 A = 0,$$

ou :

$$\Delta A + \frac{8\pi^2 m}{h^2} . (E - V) . A = 0 \ \text{(Schrödinger)}$$

(1) TOLMAN. *Princ. of statistical mechanics*, 1938.
(2) DESTOUCHES. *Princ. fond. de phys. théor.*, 1942.
(3) La considération des densités que nous appelons gaussiennes est due, non à Gauss, mais à Laplace, comme l'a souligné à plusieurs reprises M. Fréchet.

dont les solutions uniformes, finies, continues partout, n'existent que pour des valeurs particulières de E (valeurs propres).

La seconde remplaçait les coordonnées par les matrices des fréquences liées aux transitions entre états :

$$q = \begin{vmatrix} q_{00}, q_{01} \cdots q_{0n} \\ \vdots \qquad \vdots \\ q_{n,0} \cdots\cdots q_{n,n} \end{vmatrix}$$

avec :

$$q_{nm} = a_{nm} . \exp 2\pi i \nu_{nm} t = q^{\times}_{mn} \text{ (matrice hermitienne)}$$

p étant défini par dérivation de la matrice q, et l'on postulait que : $pq - qp = \frac{-h}{2\pi i}$, ce qui entraînait pour tout hamiltonien H, fonction entière des p et des q, les relations :

$$Hq - qH = \frac{-h}{2\pi i} \cdot \frac{\partial H}{\partial p} \qquad \text{et} \qquad pH - Hp = \frac{-h}{2\pi i} \cdot \frac{\partial H}{\partial q}.$$

On obtenait donc des équations de la forme canonique d'Hamilton en posant :

$$Hq - qH = \frac{-h}{2\pi i} \cdot \frac{dq}{dt} \qquad \text{et} \qquad pH - Hp = \frac{-h}{2\pi i} \cdot \frac{dp}{dt}.$$

L'insertion des deux théories dans une théorie englobante fut réalisée en remarquant que la règle de commutation des p et des q pouvait s'obtenir en posant que p était l'opérateur $\frac{-h}{2\pi i} \cdot \frac{\partial}{\partial q}$., appliqué à la fonction complexe : $\psi = A(xyz) . \exp 2\pi i \nu t$, généralisation de l'onde réelle S, ce qui permettait de montrer que les équations d'évolution de Schrödinger et d'Heisenberg étaient des conséquences de l'équation générale d'évolution : $H\psi = \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial \psi}{\partial t}$ puis en interprétant statistiquement $|\psi|^2 = A^2$ comme étant la densité de présence au point considéré.

Il est particulièrement instructif de souligner que l'interprétation probabiliste des coefficients du ψ sur les fonctions propres de H et l'interprétation du $|\psi|^2$ étaient primitivement distinctes ; que la seconde donnait lieu à un postulat spécial et que les exposés de Dirac et de von Neuman ont parmi leurs buts principaux celui d'unifier les règles statistiques applicables à des opérateurs à spectre discret et à ceux dont le spectre est continu.

On voit donc que le concept d'état ψ a sa source en mécanique ondulatoire, le concept d'opérateur a la sienne en mécanique des matrices, mais surtout que l'interprétation probabiliste générale n'a été rattachée que secondairement à l'onde complexe ψ ; l'exposé axiomatique habituel, qui se borne à systématiser l'ordre historique, l'a maintenue dans cette position mineure, ce qui est paradoxal maintenant que le développement

de la théorie montre que c'est en cette interprétation statistique que résident les difficultés principales et qu'il y aurait donc intérêt à les aborder de front.

I-A-2. Exposé schématisé de Dirac. — Un concept fondamental de la théorie est celui d'« état » ψ du système dynamique ou du corpuscule ; cet état est représenté par un élément d'un espace de Hilbert, qu'on peut supposer vectoriel ou fonctionnel [1] (mais il n'est pas donné de définition constructive du ψ).

Un second concept fondamental est celui d'opérateur hermitien de cet espace, soit (a) ; si un tel opérateur admet un spectre de valeurs propres a_i infini dénombrable, l'ensemble de ses vecteurs, ou fonctions, propres ψ_{a_i} définis par :

$$(a)\,\psi_{a_i} = a_i \psi_{a_i}$$

constitue une base orthonormale de l'espace de Hilbert et tout état est décomposable d'une seule façon sur cette base : $\psi = \sum_i (a_i \mid)\psi_{a_i}$; les coefficients $(a \mid)$ étant complexes. Les postulats sur les probabilités s'énoncent alors comme suit :

a) *Principe des valeurs propres.* — A toute grandeur A correspond un opérateur (a) hermitien, et les seules valeurs possibles pour la grandeur A sont les valeurs propres de l'opérateur (a).

b) *Probabilités de ces valeurs possibles dans un état donné.* — Nous avons vu qu'il découlait des propriétés de l'espace de Hilbert que :

$$\psi = \sum_i (a_i \mid)\psi_{a_i}$$

le postulat physique que traduit cette décomposition est celui de « Superposition des états » ou de « Décomposition spectrale » et le postulat fondamental de la statistique quantique est :

« Dans l'état ψ la probabilité que la mesure de la grandeur A donne le résultat a_i est : $\mid (a_i \mid) \mid^2 = P_{a_i \mid}$ ».

Il s'ensuit que la valeur moyenne ou plutôt valeur probable, car il s'agit de prévision sur un cas isolé, $\overline{A}$ de A dans l'état ψ peut se mettre sous la forme d'un produit scalaire :

$$\overline{A} = \sum_i a_i \mid (a_i \mid) \mid^2 = \sum_i a\,(a_i \mid)(a_i \mid)^{\times} = [\psi, (a)\psi]$$

produit scalaire dans l'espace hermitien des vecteurs ψ et $(a)\psi$.

c) *Mesures successives.* — Lorsque l'on mesure A on ne peut donc

(1) Julia. *Introd. math. aux théories quantiques*, II.

trouver que les a_i ; mais on admet de plus que si cette mesure a été faite dans l'état ψ et a donné le résultat a_i, l'état après la mesure n'est plus ψ mais l'état propre ψ_{a_i}.

Soit alors un autre opérateur (b) de vecteurs propres ψ_{b_k} le vecteur ψ_{a_i} propre pour (a) est, comme tout ψ, décomposable sur la base orthonormale constituée par les ψ_{b_k} :

$$\psi_{a_i} = \sum_k (a_i \mid b_k) . \psi_{b_k}$$

et la probabilité de trouver pour (b) la valeur b_k dans l'état ψ_{a_i}, c'est-à-dire après avoir trouvé la valeur a_i pour (a) est :

$$\mathrm{P}^{a_i \mid}_{\mid b_k} = |(a_i \mid b_k)|^2 ;$$

donc la probabilité que les mesures successives de (a) et de (b) conduisent à la séquence de résultats ; a_i, b_k est :

$$\mathrm{P}_{a_i \mid b_k} = \mathrm{P}_{a_i \mid} . \mathrm{P}^{a_i \mid}_{\mid b_k} = |(a_i \mid)|^2 . |(a_i \mid b_k)|^2.$$

d) *Changement de repère dans l'espace hilbertien et nouveau type de dépendance stochastique entre grandeurs aléatoires.* — Du principe de décomposition spectrale il suit que :

$$\psi = \sum_i (a_i \mid) . \psi_{a_i} = \sum_k \left[\sum_i (a_i \mid) . (a_i \mid b_k) \right] \psi_{b_k} ;$$

d'où en comparant à :

$$\psi = \sum_k (b_k \mid) \psi_{b_k}.$$

on déduit :

$$(\mathrm{Q}) : (b_k \mid) = \sum_i (a_i \mid) . (a_i \mid b_k).$$

Cette relation traduit entre les probabilités des valeurs de la grandeur aléatoire (a) et les probabilités des valeurs de la grandeur aléatoire (b) une dépendance stochastique de type nouveau, cette nouveauté tenant essentiellement au fait que ces probabilités sont des carrés de modules de nombres complexes et que c'est entre ces nombres complexes et non entre les probabilités elles-mêmes qu'est établie la dépendance stochastique.

e) *Premières difficultés : coordonnées* q *et moments conjugués* p. *Leur dépendance stochastique quantique.* — A la coordonnée q on

fait correspondre l'opérateur $(q) = q$. (multiplication par q) dans l'espace hilbertien $\mathcal{E}_{[\varphi(q)]}$ des fonctions $\varphi(q_1 q_2 q_3 \dots q_n)$ à module carré sommable :

$$\int_{q_1}\int_{q_2} \dots \int_{q_n} |\varphi(q_1 q_2 \dots q_n)|^2 \, dq_1 dq_2 \dots dq_n = l$$

ou, par une notation condensée :

$$\int_\Omega |\varphi(q)|^2 . dq = l$$

or, cet opérateur (q) n'a pas de fonctions propres. L'équation :

$$(q) . f(q) = \lambda f(q)$$

n'a pas d'autre solution que : $f(q) \equiv 0$.

Cependant Dirac, par un procédé purement symbolique, introduit une pseudo-fonction : $\delta(\lambda - q)$, telle que :

$$\begin{aligned} (q - \lambda) . \delta(\lambda - q) &= 0, \quad \text{si} \quad q \neq \lambda \\ &\neq 0, \quad \text{si} \quad q = \lambda \end{aligned}$$

et satisfaisant au principe de décomposition spectrale :

$$f(q) = \int_{-\infty}^{+\infty} g(\lambda) . \delta(\lambda - q) . d\lambda,$$

ce qui entraîne que, pour $q = \lambda$ la fonction doit être infinie et d'un ordre suffisant pour que l'intégrale ne soit pas nulle ; cette intégrale ne peut d'ailleurs dépendre que de $g(q)$ puisque $\delta(\lambda - q)$ est nulle pour tout λ différent de q et cette dépendance ne peut être qu'une proportionnalité d'après les propriétés d'additivité de l'intégrale ; d'où :

$$f(q) = g(q) = \int g(\lambda) . \delta(\lambda - q) . d\lambda.$$

Mais la fonction δ n'existe pas (1).

En dehors de cette impossibilité mathématique, il est peu satisfaisant d'envisager des états pour lesquels q serait connu de façon absolument précise, ce qui va à l'encontre des conceptions tant de la physique classique que de la physique quantique ; d'ailleurs Dirac reconnaît à la suite des critiques de von Neumann : « L'état représenté par un ψ_x avec des x continus n'est pas d'une sorte qui puisse actuellement exister » (2).

Un autre opérateur fondamental est l'opérateur (p) que l'on postule

(1) von Neumann. *Fondements*, 92, 153, note 84.
(2) Dirac. *Principes*, 2e édit., 79.

être, dans l'espace $\mathcal{E}[\varphi_{(q)}]$, l'opérateur : $\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial q}$. Or, cet opérateur a des fonctions propres qui n'appartiennent pas à $\mathcal{E}[\varphi_{(q)}]$; les solutions de :

$$\frac{h}{2\pi i}\cdot\frac{\partial}{\partial q}f(q)=\lambda . f(q)$$

sont, en effet :

$$f(q)=c . \exp\frac{2\pi i}{h}\lambda q \quad \text{et l'on trouve :} \quad \int_{-\infty}^{+\infty}|f(q)|^2 . dq=\infty .$$

On ne peut donc légitimement considérer toute fonction d'onde comme décomposable sur ces $f(q)$ qui ne sont pas de module carré sommable.

f) *Dépendance stochastique quantique des* p *et des* q. — On déduit du calcul symbolique de Dirac une formule de changement de coordonnées quand on passe du repère impropre $\psi_{q'}$ au repère impropre $\psi_{p'}$:

$$\psi_{q'}=\int_{-\infty}^{+\infty}(q' \mid p') . \psi_{p'} . dp'$$

conduit à :

$$(p' \mid \;)=\int(q' \mid p') . (q' \mid \;) . dq'$$

pour tout état :

$$\psi=\int(q \mid \;)\psi_q dq,$$

puisque : $p=-\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial q}$, on déduit :

$$p' . (q' \mid q')=-\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial(q' \mid p')}{\partial q'}$$

d'où :

$$(q' \mid p')=a(p') . \exp-\frac{2\pi i}{h}p'q'.$$

On détermine $a(p')$ en écrivant que l'on doit avoir :

$$\int_{-\infty}^{+\infty}(p' \mid q')dq'(p'' \mid q')^{\times}=\delta(p'-p'')$$

c'est-à-dire que l'intégrale du premier membre doit jouir des propriétés intégrales de la fonction δ ; donc que :

$$\int_{-\infty}^{+\infty}dp''\int_{-\infty}^{+\infty}(p' \mid q')dq'(p'' \mid q')^{\times}=1$$

$$\frac{1}{|a|^2}\frac{h}{\pi}\lim_{C\to\infty}\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{\sin C(p'-p'')}{p'-p''} . dp''=1$$

et d'après les propriétés des intégrales de Dirichlet : $|a| = 1/\sqrt{h}$ ou, en modifiant convenablement les phases des ψ_p, on peut prendre : $a = \frac{1}{\sqrt{h}}$; d'où enfin :

$$(Q_{qp}) \qquad \boxed{(p\,|\,) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{\sqrt{h}}\,(q\,|\,)\,.\,\exp - \frac{2\pi i}{h}\,pq\,dq}$$

qui établit entre les p et les q une dépendance stochastique du même type proprement quantique que la relation (Q) de la page 457.

I-A-3. Améliorations apportées par von Neumann au calcul symbolique de Dirac ; nouvelle démonstration de la formule de dépendance stochastique quantique des p et des q. — Von Neumann montre [1] que les valeurs propres de A, c'est-à-dire les solutions λ pour $f(q)$ non nul de l'équation :

$$Af = \lambda f$$

ne peuvent exister qu'aux points de discontinuité de certains opérateurs E appartenant à A et qu'il définit par les conditions $S_1S_2S_3$ suivantes :

S_1 : pour $\lambda \to \infty$, $E_\lambda \to 1$

pour $\lambda \to -\infty$, $E_\lambda \to 0$

pour $\lambda \to \lambda_0$, $E_\lambda \to E_{\lambda_0}$ $(\lambda \geqslant \lambda_0)$ (continuité à droite)

S_2 : E_λ est opérateur de projection et $E_{\lambda'} \leqslant E_{\lambda''}$ si $\lambda' \leqslant \lambda''$

S_3 : $[Af, g] = \int_{-\infty}^{+\infty} \lambda\,.\,d[E_\lambda f . g]$ (le second membre est une intégrale de Stieljes) ;

l'ensemble des E_λ s'appelle une décomposition de l'unité appartenant à A.

En posant alors : $E_I = E_{(\lambda'')} - E_{(\lambda')}$ (I étant l'intervalle $\lambda' \leqslant \lambda \leqslant \lambda''$) on montre que si l'on admet que :

$$\text{Espérance mathématique de } A = \bar{A} = [A\varphi, \varphi]$$

on en déduit que la probabilité pour A de prendre une valeur comprise dans l'intervalle I est :

$$\| E_I \varphi \|^2 = [E_I\varphi, \varphi] \ (^2)$$

[1] *Fondements*, 78 et s.

[2] Von Neumann. *Fondements*, 139 et s.

Or il existe des décompositions de l'unité et l'on peut donc définir la probabilité de trouver une valeur appartenant à un intervalle donné pour A même pour des A qui n'admettent pas de solution au problème des valeurs propres [1].

Par exemple pour $A = q$ on obtient des E_λ par les conditions :

$$\begin{aligned} E_\lambda . f(q) &= f(q), \quad \text{si} \quad q < \lambda \\ &= 0, \quad \text{si} \quad q > \lambda \end{aligned}$$

d'où : probabilité que q appartienne à l'intervalle $q'q''$ est :

$$\| E_I \varphi \|^2 = \int_{q'}^{q''} | \varphi_{(q)} |^2 dq$$

puisque :

$$\begin{aligned} E_I \varphi_{(q)} &= \varphi_{(q)} \quad \text{si} \quad q \text{ est dans I} \\ &= 0 \quad \text{si} \quad q \text{ n'est pas dans I} \end{aligned}$$

Pour p la probabilité qu'il appartienne à l'intervalle $p'p''$ est : $\| E'_I \varphi_{(q)} \|^2$, or on démontre [2] que l'on obtient des E'_λ en transmuant les E_λ de l'opérateur p dans l'espace $\mathcal{E}(f_{(p)})$ par la transformation unitaire de Fourier :

$$\varphi(q) = \frac{1}{\sqrt{h}} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp \frac{2\pi i}{h} pq . f(p) . dp$$

On déduit donc des propriétés de cette transformation unitaire que :

$$\| E'_I \varphi_{(q)} \|^2 = \int_{p'}^{p''} | f(p) |^2 . dp$$

d'où la dépendance stochastique quantique des p et des q.

Il est d'ailleurs digne de remarque que von Neumann ne souligne pas le caractère stochastique de la dépendance entre $f(p)$ et $\varphi(q)$, son but étant de chercher un énoncé plus régulier que celui de Dirac du problème des valeurs propres.

I-A-4. Sur une modification possible de l'ordre des postulats quantiques. — Par Tolman [3], la composition quantique des probabilités exprimée par :

$$(Q_{qp}) : (p \mid) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{\sqrt{h}} (q \mid) . \exp - \frac{2\pi i}{h} pq dq$$

qui n'apparaissait jusqu'ici que comme étant une simple formule de changement de coordonnées dans l'espace de Hilbert, est élevée au

(1) Von Neumann. *Fondements*, 92.
(2) Von Neumann. *Fondements*, 95.
(3) Tolman. *Principes*, 193.

rang de postulat fondamental de la mécanique quantique ; considérant alors l'espace hilbertien des états comme réalisé par les $(q \mid)$ ou par les $(p \mid)$ le calcul de la valeur probable de p se fait par la formule :

$$\bar{p} = \int_{-\infty}^{+\infty} p \mid (p \mid) \mid^2 dp = \int p(p \mid)(p \mid)^\times dp$$

et, en utilisant (Q_{qp}) :

$$\bar{p} = \int_{-\infty}^{+\infty} (q \mid) dq \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{\sqrt{h}} p \left(\exp - \frac{2\pi i}{h} pq \right) . (p \mid)^\times dp$$

$$= \int_{-\infty}^{+\infty} (q \mid) . \left[- \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial q} (q \mid)^\times \right] dq = \left[\psi, \frac{+h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial q} \psi \right] \text{ (}^1\text{)}.$$

(produit scalaire dans l'espace hilbertien).

On en déduit que tout opérateur $F(p, q)$, analytique en p et q :

$$\overline{F(p, q)} = \left[\psi, F\left(q, \frac{+h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial q} \right) \psi \right].$$

On peut tirer de là, comme Arnoux l'a montré [2], le théorème des valeurs possibles et le théorème de décomposition spectrale ou, plutôt l'interprétation des coefficients qui y apparaissent comme probabilités de ces valeurs possibles ; on voit que par cette voie la considération des fonctions et valeurs propres de certains opérateurs découle de (Q_{qp}) et ne le précède plus ; mais l'introduction de l'espace hilbertien des $(q \mid)$ ou des $(p \mid)$ et celle de (Q_{qp}) comme postulat restent purement heuristiques.

Nous nous proposons une analyse de ce concept et de ce postulat afin de les rendre élémentaires ; les énoncés auxquels nous les réduirons devant régler directement les difficultés majeures de la nouvelle statistique, à savoir les interférences de probabilités.

On peut en effet considérer comme peu satisfaisant que l'introduction d'une base complexe pour les probabilités se fasse par des postulats qui ne sont pas uniquement probabilistes.

Les postulats statistiques sont en effet secondaires dans le schéma axiomatique habituel, à tel point que l'on réserve usuellement le qualificatif « statistique » à la théorie des mélanges d'états et qu'on le refuse à la théorie des états purs (voir Tolman) ; des modifications essentielles dans la composition des probabilités semblent découler accidentellement d'hypothèses simplement interprétatives dans une théorie dont les fondements leur sont étrangers ; il semble que ces bouleversements tiennent à l'introduction de l'espace de Hilbert : or Dirac se borne à justifier l'utilisation de coefficients complexes par l'utilité « de permettre

(1) Julia. Ouvr. cité, 2, 65.
(2) Arnoux. *C. R.*, 17/1/44.

à certains exemples de composition de contenir une infinité d'ordre suffisant (à deux paramètres par exemple) d'états » ([1]).

Une réduction du nombre des postulats statistiques indépendants est réalisée par Von Neumann ([2]) : il montre que si l'on admet la correspondance biunivoque entre les opérateurs hermitiens de l'espace de Hilbert et les grandeurs physiques et en supposant :

a) que si (R) est l'opérateur de la grandeur R, $(f(R))$ est celui de la grandeur $f(R)$;

b) que si (R), (S)... sont les opérateurs des grandeurs R, S... l'opérateur : $(R) + (S) + \ldots$ est celui de la grandeur $R + S + \ldots$

Il suit de la propriété fondamentale des espérances mathématiques, savoir :

$$\text{Esp.}(aR + bS + \ldots) = a\text{ESp.}R + b\text{Esp.}S + \ldots$$

que l'on doit poser :

$$\text{Esp.}R = \overline{R} = [(R)\varphi, \varphi]$$

d'où l'on peut déduire par la méthode d'Arnoux les autres énoncés sur les probabilités.

Ce résultat montre clairement que les difficultés statistiques ultérieures sont contenues en puissance dans l'introduction de l'espace hilbertien.

On ne peut considérer comme une justification de l'usage de cet espace sous la forme des fonctions $(q \mid \ )$ et $(p \mid \ )$ à module carré sommable, l'analogie assez vague que signale Tolman : « exactement comme une spécification duale des coordonnées et des vitesses est nécessaire pour déterminer l'état d'un système en mécanique classique, ainsi, également, une signification duale correspondant aux deux nombres spécifiant notre probabilité complexe est nécessaire pour déterminer l'état mécanique quantique ».

M. J.-L. Destouches ([3]) analyse plus en détail la notion d' « état » ; ce que nous avons appelé « principe de décomposition spectrale » :

$$\psi = \sum (a_i \mid \ )\psi_{a_i}$$

devient un théorème déduit de la définition de l'équivalence des « Eléments de prévision ». Si l'on considère alors, comme nous le ferons

([1]) DIRAC. *Principes*, 2e édit., 16-17.
([2]) VON NEUMANN. *Fondements*, 204-227.
([3]) J.-L. DESTOUCHES. *Principes*, chap. VIII.

nous-même plus loin, un sous-ensemble de valeurs de a soit : $a_1, a_2, \dots a_n$ et si l'on écrit :

$$\psi = c_1\psi_1 + \sum_{n-1}^{\infty} (a_j \mid)\psi_{a_j}$$

avec :

$$\psi_1 = \sum_{1}^{n} c_{1i}\psi_{a_i}$$

on en déduit : $(a_i \mid) = c_1 c_{1i}$.

On admet d'autre part que la probabilité $P_{a_i \mid}$ doit être une fonction universelle des modules des coefficients complexes $(a_i \mid)$:

$$P_{a_i \mid} = f(\mid (a_i \mid) \mid)$$

Or, le théorème des probabilités composées s'appliquant au sous-ensemble $a_1, a_2, \dots$ on en déduit que l'on doit avoir :

$$f(c_1 . c_{1i} . \exp i\alpha) = f(c_1), f(c_{1i})$$

ou :

$$f(x.y. \exp i\alpha) = f(x). f(y)$$

M. J.-L. Destouches montre alors que la seule solution générale continue et uniforme de cette équation fonctionnelle est :

$$f(x) = \mid x \mid^k \qquad k > 0$$

mais il reste à fixer k : « ce choix exprime une des lois les plus fondamentales de la physique... on sait... par la mécanique ondulatoire non relativiste que l'on doit poser :

$$k = 2 \qquad \text{ou} \qquad f(x) = \mid x \mid^2$$ » (p. 540-541)

(c'est d'ailleurs à ce choix de k que M. Destouches réserve le nom de principe de décomposition spectrale).

En définitive, l'hypothèse essentielle, dont découlent les interférences, reste fondée sur le déroulement historique de la théorie et sur la convenance des déductions qu'on en tire.

I-B. Propriétés de la dépendance stochastique quantique inassimilables par la statistique classique. — I-B-1. Appositions. — Nous avons vu que si l'on mesure a puis b la probabilité de la séquence a_i, b_k est :

$$P_{a_i \mid b_k} = \mid (a_i \mid) \mid^2 . \mid (a_i \mid b_k) \mid^2.$$

Si cela est possible, on considérera la mesure de ces grandeurs dans l'ordre inverse, savoir : d'abord mesure de b puis de a ; la probabilité de la séquence b_k, a_i est :

$$P_{(b_k \mid a_i)} = \mid (b_k \mid \,) \mid^2 \cdot \mid (b_k \mid a_i) \mid^2$$

or : $(b_k \mid a_i) = (a_i \mid b_k)^{\times}$, et par suite $P_{b_k \mid a_i}$ et $P_{a_i \mid b_k}$ se présentent sous forme de deux produits dont les seconds facteurs sont identiques, les premiers étant différents ; donc :

$$P_{a_i \mid b_k} \neq P_{b_k \mid a_i}.$$

Il s'ensuit que l'on ne peut considérer $P_{a_i \mid b_k}$ comme une probabilité d'apposition dans laquelle l'ordre serait indifférent ; l'ordre est essentiel en statistique quantique.

Si b est mesuré, sans mesure préalable de a la probabilité $P_{b_k \mid}$ de la valeur b_k est donnée par (Q) :

$$P_{b_k \mid} = \left| \sum_i (a \mid \,)(a_i \mid b_k) \right|^2.$$

Si b est mesuré après une mesure de a la probabilité $P_{\mid b_k}$ de la même valeur est donnée par les principes des probabilités composées et totales :

$$P_{\mid b_k} = \sum_i P_{a_i \mid} \cdot P^{a_i \mid}_{\mid b_k} = \sum_i \mid (a_i \mid \,) \mid^2 \cdot \mid (a \mid b_k) \mid^2$$

par suite on a en général :

$$P_{b_k \mid} \neq P_{\mid b_k}$$

et, s'il existe des probabilités d'apposition $P'_{a_i \mid b_k}$ sans mesure préalable de a elles ne pourront être les probabilités des séquences a_i, b_k puisque l'on devrait avoir :

$$\sum_i P'_{a_i \mid bk} = P_{b_k \mid}$$

alors que :

$$\sum_i P_{a_i \mid b_k} = P_{\mid b_k}.$$

Dans le cas des coordonnées et des moments conjugués J. Bass [1], reprenant un résultat de Wigner, a proposé une densité d'apposition de p et de q :

$$\rho(q, p) = \frac{2}{h} \int_{-\infty}^{+\infty} (\exp - \frac{4i\pi}{h} pz)(q - z \mid \,)(q + z \mid \,)^{\times} dz$$

[1] J. Bass. *C. R.*, 9 juill. 1945.

qui jouerait, dans le cas de ces variables continues, le rôle de $P'_{a_i \mid b_k}$ pour des variables discontinues. On a bien :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \rho(q, p)dp = |(q \mid)|^2$$

mais cette fonction $\rho(q, p)$ n'est pas partout positive, anomalie grave pour une densité d'apposition ; il suffit pour le voir de supposer $q = 0$ et $(q \mid)$ ou $(\varepsilon \mid)$ symétrique par rapport à $q = 0$ ou $\varepsilon = 0$; alors ρ est la valeur moyenne de cos. $\frac{4\pi}{h} p\varepsilon$ pour la densité $|(\varepsilon \mid)|^2$ et il suffit de prendre $|(\varepsilon \mid)|^2$ suffisamment aiguë dans deux régions symétriques par rapport à $\varepsilon = 0$ et dans lesquelles cos. $\frac{4\pi}{h} p\varepsilon$ soit négatif ; il est clair que sa valeur moyenne sera négative.

M. L. de Broglie signale (¹) une autre insuffisance de cette fonction d'apposition : on devrait avoir :

$$P^{q \mid}_{\mid p} = \frac{\rho(q, p)}{|(q \mid)|^2}$$

en désignant par $P^{q \mid}_{\mid p}$ la densité de probabilité de p déterminée par la connaissance de q ; or cela est impossible car cette densité est déterminée par le principe d'ondulisation et égale à :

$$\left| k.\exp - \frac{2\pi i}{h} pq \right|^2 = k^2 \text{ (constante)}$$

elle est différente de : $\frac{\rho(q, p)}{|(q \mid)|^2}$.

Cette difficulté nous paraît cependant moins grave que celle consécutive à la possibilité de valeurs négatives ; en effet l'interprétation de :

$$|\varphi(p, q)|^2 = \left| k.\exp - \frac{2\pi i}{h} pq \right|^2$$

comme étant une densité de probabilité liée est une conséquence de la relation :

$$\varphi(p, q) = \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi(p ; q')\delta(q - q')dq'$$

qui montre qu'elle est la transformée par (Q_{qp}) de la fonction singulière de Dirac ; donc qu'elle est bien la densité de p correspondant à la certitude de la valeur q ; or nous avons signalé le peu de rigueur mathématique des raisonnements qui font intervenir la fonction δ et même leur peu de convenance physique à une grandeur à valeurs continues.

(¹) L. de Broglie. *Revue Scient.*, 1948, nos 3292, 3, 259.

D'ailleurs nous avons aussi signalé que :

$$|\varphi(p, q)|^2 = k^2$$

et par suite n'est pas sommable en p de $-\infty$ à $+\infty$, il paraît donc que la critique précédente est tout autant une critique des calculs symboliques de Dirac que de la pseudo-fonction d'apposition de Wigner-Bass. Nous analysons ci-après les raisons de l'impossibilité d'existence d'une fonction d'apposition en statistique quantique.

I-B-2. Impossibilité de construire une fonction d'apposition qui satisfasse a toutes les exigences classiques. — La densité de probabilité du couple : « q dans l'intervalle q_1q_2 et ensuite $p=p'$ », lorsque l'état est $(q\mid\,)$, est (voir plus loin II-A-3) :

$$d(q_1q_2 \mid p') = \left|\int_{q_1}^{q_2}(q\mid\,)(p'\mid q)dq\right|^2 = \int_{q_1}^{q_2}\int_{q_1}^{q_2}\mathrm{F}(q',p').\mathrm{F}(q'',p')dq'dq''$$

avec :

$$\mathrm{F}(q', p') = (q'\mid\,)(p'\mid q') \quad \text{et} \quad q_2 > q_1 ;$$

donc si l'on pose ;

$$\mathrm{F}(q', p') = \mathrm{A}(q', p') + i\mathrm{B}(q', p')$$

A et B étant des fonctions réelles, il vient :

$$(a) \quad d(q_1q_2 \mid p') = \int_{q_1}^{q_2}\int_{q_1}^{q_2}(\mathrm{A}(q'p')\mathrm{A}(q''p') + \mathrm{B}(q'p')\mathrm{B}(q''p')dq'dq''.$$

S'il existait une fonction densité d'apposition $g(qp')$ on aurait :

$$(b) \qquad d(q_1q_2 \mid p') = \int_{q_1}^{q_2} g(qp')dq$$

g devant être positive, $d(q_1q_2 \mid p')$ serait une fonction croissante de q_2 et positive ; or le second membre de (a) est bien positif et l'on peut, pour un état et un intervalle donnés, trouver un infinité de fonctions positives $g(qp')$ satisfaisant à (b) ; mais quoique son intégrale soit toujours positive dans les carrés $q_1 \leqslant q' \leqslant q_2$, $q_1 \leqslant q'' \leqslant q_2$, la fonction $\mathrm{A}(q'p')\mathrm{A}(q''p') + \mathrm{B}(q'p')\mathrm{B}(q''p')$ n'est pas positive partout et il s'ensuit que son intégrale n'est pas une fonction constamment croissante de l'abscisse q_2 du côté supérieur de ce carré ; cette intégrale ne peut donc pas se mettre sous la forme (b), avec une fonction g positive, dans tout le plan.

La critique présentée par M. L. de Broglie dans l'article cité peut s'énoncer ainsi : la fonction de Wigner-Bass satisfait à (b) pour $q_1 = -\infty$ et $q_2 = +\infty$; elle n'y satisfait pas pour un intervalle infiniment étroit q_1q_2 ; (avec les réserves que nous avons présentées sur le remplacement d'un intervalle infiniment étroit par une valeur déter-

minée de q à l'aide de la pseudo-fonction δ de Dirac) ; mais nous voyons qu'elle ne peut satisfaire à toutes les exigences du type (b) et que cela tient essentiellement au caractère non toujours croissant en q_2 du $d(q_1q_2 \mid p')$ quantique, c'est-à-dire en définitive à l'interférence des probabilités.

Cette impossibilité de définir une fonction d'apposition convenable réduit donc les énoncés sur les grandeurs liées stochastiquement à la manière quantique à être des énoncés sur des séquences ; cette impossibilité peut donc se traduire par un principe de complémentarité (Bohr) interdisant la mesure simultanée de deux telles grandeurs. Ses conséquences vont même plus loin puisqu'elles entraînent l'exclusion de toute proposition dont l'énoncé contiendrait une prise en considération simultanée de deux telles grandeurs ; elle entraîne donc une modification des règles du produit logique. On peut incorporer cette nouvelle logique dans l'ensemble des postulats de la physique théorique (¹) (²).

I-B-3. Interférences de probabilités. — De ce qui précède on déduit aussi qu'il faut, en statistique quantique, dans le cas des opérateurs non commutants distinguer les « séquences effectives » dans lesquelles un caractère a_k peut être effectivement décelé avant le caractère consécutif b_i, des « séquences hypothétiques » ou ce n'est qu'*a posteriori* que le problème se pose d'attribuer le caractère a_k après avoir constaté le caractère b_i, quoique a_k ait dû, « semble-t-il », précéder b_i dans le temps.

La difficulté principale de la statistique quantique nous paraît résider dans le fait qu'alors il semble nécessaire qu'il y ait eu séquence a_k, b_i, si cette séquence garde le caractère hypothétique, du fait qu'il n'y a aucun dispositif expérimental capable de déceler le caractère antécédent a_k, on cesse d'avoir :

$$(C) : P_{\mid b_i} = \sum_k \mid (a_k \mid \ ) \mid^2 \mid (a_k \mid b_i) \mid^2$$

composition classique valable pour les « séquences effectives » pour avoir :

$$(Q) : P_{b_i \mid} = \left| \sum_k (a_k \mid \ )(a_k \mid b_i) \right|^2$$

composition quantique qui en est différente.

Il nous paraît, d'autre part, essentiel de ne pas nous borner à des énoncés purement négatifs, comme celui qui constate que la composition (C) n'est pas la composition (Q) mais plutôt de remarquer que (C)

(¹) Mme Destouches-Février. *Journal de Phys.*, 1939, vol. **10** ; *Thèse Math.* Paris, 1945.
(²) J.-L. Destouches. *Princ.*, I.

et (Q) ne sont pas totalement indépendantes l'une de l'autre et d'essayer de caractériser leur écart en termes de probabilités.

Nous montrerons que l'on peut réduire le cas général où le caractère a peut prendre une suite finie quelconque, ou infinie dénombrable, ou continue, de valeurs, au cas où il n'y a pour a que deux valeurs possibles a_1 et a_2 et pour fixer les idées, on pourra supposer, que le caractère a est, pour le corpuscule, celui d'être passé par l'une ou l'autre des deux fentes dans une expérience d'interférence par la bi-fente de Young.

La statistique quantique considère la probabilité pour un corpuscule d'être repéré à la fente a_k comme déterminée soit :

$$P_{a_k \mid} = \mid (a_k \mid) \mid^2.$$

Est également déterminée, la probabilité, quand le passage a été constaté en a_k, d'atteindre b_i (à db_i près) sur l écran, soit :

$$P^{a_k \mid}_{\mid b_i} = \mid (a_k \mid b_i) \mid^2$$

et, par le principe des probabilités composées, est également déterminée la probabilité de la « séquence effective : « fente a_k, puis incidence en b_i », soit :

$$P_{a_k \mid b_i} = P_{a_k \mid} P^{a_k \mid}_{\mid b_i} = \mid (a_k \mid) \mid^2 \mid (a_k \mid b_i) \mid^2$$

et, par suite la probabilité totale d'incidence en b_i, « après repérage effectif aux fentes » est :

$$(C) : \left\{ \begin{array}{l} P_{\mid b_i} = P_{a_1 \mid b_i} + P_{a_2 \mid b_i} = \mid (a_1 \mid) \mid^2 \mid (a_1 \mid b_i) \mid^2 \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad + \mid (a_2 \mid) \mid^2 \mid (a_2 \mid b_i) \mid^2 \end{array} \right.$$

il n'y a donc pas d'interférences des probabilités dans les « séquences effectives » [1] ; cela suppose qu'il existe un dispositif de repérage des passages aux fentes, par exemple [2], que l'on a rendu le réseau susceptible de petits déplacements correspondant à la réaction pour la déviation du corpuscule en marge de la fente.

Mais s'il n'y a aucun dispositif de repérage aux fentes la probabilité totale d'incidence en b_i est donnée par :

$$(Q) : P_{b_i \mid} = \mid (b \mid) \mid^2 = \mid (a_1 \mid)(a_1 \mid b_i) + (a_2 \mid)(a_2 \mid b_i) \mid^2 ;$$

or (Q) n'est qu'exceptionnellement équivalent à (C), et elle permet, contrairement à (C) l'annulation de la probabilité totale, sans annula-

(1) L. DE BROGLIE. *Rev. Scient.*, art. cité.

(2) HEISENBERG. *Colloque de Genève sur les probabilités.* Compte rendu par B. de Finetti. Act. Scient. Hermann, n° 766, 33.

tion simultanée des probabilités composantes, en quoi consiste l'« interférence des probabilités ».

On pourrait penser que l'un des principes des probabilités composées ou des probabilités totales est ainsi mis en défaut, ou les deux. Mais dans l'application du principe des probabilités composées on ne fait intervenir la probabilité déterminée $P^{a_k|}_{|b_i}$ que lorsque le caractère a_k a été effectivement reconnu préalablement au caractère b_i ; leur application n'est donc légitime que dans ce que nous avons appelé les « séquences effectives » ; dans ce cas le résultat obtenu est quantiquement convenable [1]. Dans les « séquences hypothétiques » l'application de ce principe n'est plus légitime, ce ne sont donc pas ces principes qui sont en défaut dans ce cas ; dans ces sortes de séquences le fait d'avoir eu le caractère a_k est purement hypothétique parce que relevant uniquement d'un jugement *a posteriori*.

Examinons également une supposition assez naturelle exprimée dans une communication de M. A. Sesmat [2] qui suggère une interaction possible des corpuscules entre les fentes et l'écran qui expliquerait les interférences ; mais la composition quantique (Q) règle les probabilités d'incidence d'un corpuscule unique ; c'est plutôt qu'une moyenne sur des incidences nombreuses, une espérance mathématique d'incidence pour un corpuscule à la fois, et elle doit être vérifiée même s'il n'y a jamais qu'un corpuscule à la fois entre les fentes et l'écran [3].

On peut énoncer [4] :

« Il est impossible de dire que, pour venir en b, le corpuscule a nécessairement passé par a_1 ou par a_2 » et y voir une négation du déterminisme ; car, dans l'hypothèse inverse [5] : « aucune image familière... n'explique pourquoi des corpuscules... sont empêchés de tomber en certains points de l'écran parce que les deux fentes sont simultanément ouvertes » ; puisque la somme de deux probabilités non nulles ne peut donner zéro.

Cherchons à préciser, en vue de son utilisation ultérieure la proposition (4) purement négative d'Heisenberg :

Si l'on pouvait dire que le corpuscule « a eu » le caractère a_1 ou le caractère a_2, avec le sens précis suivant : il a eu l'un ou l'autre et s'il a eu l'un il n'a pas eu l'autre, comme nous connaissons les probabilités *a priori* de a_1 et de a_2 savoir :

$$P_{a_1|} = |(a_1|)|^2 ; \qquad P_{a_2|} = |(a_2|)|^2$$

(1) *Cours de calcul des prob.*, Borel, I-1, p. 2.
(2) A. Sesmat. *C. R.*, 1944, **218**, 744.
(3) L. de Broglie. *C. R.*, *id.*, 746.
(4) Heisenberg. Colloque cité.
(5) Lindemann. *Physical signif. of the Quant. Theory*, 117.

ainsi que les probabilités déterminées :

$$P^{a_1 |}_{| b_i} = | (a_1 | b_i) |^2 ; \qquad P^{a_2 |}_{| b_i} = | (a_2 | b_i) |^2$$

et la probabilité de b_i, soit : $P_{b_i |} = | (b_i |) |^2$, le principe de Bayes donnerait deux probabilités *a posteriori* :

$$P^{| b_i}_{a_1 |} = P_{a_1 |} \frac{P^{a_1 |}_{| b_i}}{P_{b_i |}} ; \qquad P^{| b_i}_{a_2 |} = P_{a_2 |} \frac{P^{a_2 |}_{| b_i}}{P_{b_i |}}$$

probabilités d' « avoir eu » le caractère a_k, alors qu'il « a » le caractère b_i ; mais on aurait alors :

$$P^{| b_i}_{a_1 |} + P^{| b_i}_{a_2 |} = \frac{P_{a_1 |} P^{a_1 |}_{| b_i} + P_{a_2 |} P^{a_2 |}_{| b_i}}{P_{b_i |}} = \frac{| (a_1 |)(a_1 | b_i) |^2 + | (| a_2 |)(a_2 | b_i) |^2}{| (a_1 |)(a_1 | b_i) + (a_2 |)(a_2 | b_i) |^2} \neq 1$$

ce qui est inacceptable.

On peut alors se demander si le principe de Bayes ne devrait pas être abandonné en statistique quantique ; mais si l'on examine la forme élémentaire de ce principe [1] on y reconnaît que l'on suppose qu'il y a alternative stricte des jugements d'attribution de a_1 et de a_2 ; on peut déduire la forme habituelle des probabilités *a posteriori* de Bayes d'un postulat élémentaire équivalent au suivant : quand on sait qu'une séquence présente le caractère b_i la probabilité $P^{| b_i}_{a_k |}$ que ce soit la séquence $a_k | b_i$ est proportionnelle à la probabilité *a priori* de cette séquence $P_{a_k | b_i}$; on a alors : $\dfrac{P_{a_k | b_i}}{P^{| b_i}_{a_k |}} = \lambda$; λ ne devant dépendre que du renseignement acquis soit : $\lambda = \lambda(b_i)$; d'où :

$$P_{a_1 | b_i} = \lambda(b) P^{| b_i}_{a_1 |} ; \qquad P_{a_2 | b_i} = \lambda(b_i) P^{| b_i}_{a_2 |}$$

et « s'il y a alternative stricte entre a_1 et a_2 » on trouve par addition : $P_{| b_i} = \lambda(b_i)$; d'où les formules de Bayes. La non-convenance quantique de ces formules peut donc être attribuée à ce qu'il n'y a pas alternative ou disjonction stricte entre a_1 et a_2 ; c'est, semble-t-il, la disjonction faible de Mme Destouches-Février [2], ce qui précise la proposition de Heisenberg.

L'interférence des probabilités exprimée par (Q) ou par (Q_{qp}) nous paraît être la difficulté majeure de la mécanique ou statistique quantique ; elle touche, ou à des lois fondamentales comme le déterminisme, ou au concept d'individu corpusculaire, ou aux deux. Elle est la traduc-

(1) P. Lévy. *Calcul des probl.*, 16-17.
(2) Mme Destouches-Février. *C. R.*, **221**, 287-288.

tion immédiate de la géniale, mais incompréhensible, association « onde-corpuscule » que nous devons à M. L. de Broglie.

Elle nous paraît plus essentielle que les difficultés qui découlent de l'impossibilité des mesures simultanées des p et des q, dont on peut donner une justification mathématique fondée sur les interférences, comme le montre la suite de notre travail qui les prend pour base de toute l'axiomatique ; même le raisonnement imagé, bien connu sous le nom de « théorie du microscope d'Heisenberg » où l'on admet que la lumière qui éclaire le corpuscule à repérer communique à celui-ci des variations de quantité de mouvement par quanta, transfère la difficulté de ce repérage à la conception à la fois corpusculaire et ondulatoire de la lumière, c'est-à-dire au problème des interférences de probabilités. Egalement la preuve que donne von Neumann de l'impossibilité de rétablir la non-contradiction des mesures simultanées par l'hypothèse des paramètres cachés, consiste à déduire de la règle de composition quantique, c'est-à-dire des interférences, des propositions incompatibles avec cette non-contradiction. (Impossibilité d'annulation de certaines dispersions ; irréductibilité des matrices d'états purs aux matrices de mélanges d'états, les premières seules vérifiant : $U^2 - U = 0$) (1) (2).

II. — Introduction de l'espace de Hilbert.

II-A. Caractère aléatoire de certaines disjonctions « a posteriori », susceptible de fonder la composition quantique des probabilités (introduction de l'espace de Hilbert) **par une « schématisation appropriée » du corpuscule en concept de « poids corpusculaire » de ces disjonctions.** — II-A-1. Le concept de corpuscule est l'affirmation d'une solidarité entre divers caractères, par exemple le caractère a et le caractère b ; cette solidarité se manifeste par la possibilité d'un couplage de leurs valeurs a_k, b_i ; mais le caractère corpusculaire de ces couplages est conditionné du point de vue classique, par le fait que l'attribution de certains couples de valeurs d'un même caractère constitue une alternative stricte ; par exemple s'il n'y a que deux fentes a_1 et a_2, à un réseau et si un corpuscule frappe l'écran qui suit ce réseau, ce corpuscule est passé par a_1 ou par a_2 ; ou encore, si un corpuscule de moment donné p' à dp' près), est sur un segment de droite, il est sur l'un ou sur l'autre des deux sous-segments en lesquels on peut disjoindre le segment primitif.

Or, on peut considérer, du point de vue mathématique et dans l'hypothèse du tiers exclu, que, seules, constituent *a priori* de véritables

(1) von Neumann. *Fondements*, 220 et suiv.
(2) London et Bauer. *Theorie de la mesure...*, Act. sc. Herman.

alternatives ou disjonctions, les propositions contradictoires a_1 et $\sim a_1$ (non a_1).

Mais, savoir s'il y a alternative stricte entre a_1 et a_2 est un problème ; y répondre affirmativement constitue une schématisation préalable qui se trouve être inadéquate en statistique quantique ; elle n'est pas « schématisation appropriée » (1) (2) du concept de corpuscule.

Cette distinction, entre le calcul des probabilités des propositions, purement formel, et ses applications au réel est l'hypothèse sur laquelle Keynes fonde sa démonstration des principes de ce calcul (3) : le fait qu'il ne s'agit que de propositions a ou $\sim a$, b ou $\sim b$, permet une énumération complète des seules combinaisons possibles : (a, b), $(a, \sim b)$, $(\sim a, b)$, $(\sim a, \sim b)$ s'excluant mutuellement et le décompte des cas favorables à chacune d'elles (voir aussi (4)).

Nous référant à l'analyse que nous avons donnée au § I-B-3 des probabilités *a posteriori* de Bayes, nous ne considérerons leur utilisation comme légitime que dans le cas où il s'agit d'une disjonction *a posteriori* entre deux propositions contradictoires, les probabilités à calculer étant de la forme : $P_{a_1}\Big|^{b_i}$, $P_{\sim a_1}\Big|^{b_i}$.

Nous ne nous bornerons pas à dire avec Heisenberg que l'affirmation déterministe : « le corpuscule est passé par a_1 ou par a_2 » est dénuée de sens du point de vue quantique, ce qui est exact, mais trop purement négatif pour servir de fondement à la statistique quantique. Supposons que nous voulions remplacer l'affirmation classique de disjonction entre les jugements d'attribution de a_1 et de a_2 par un énoncé ayant un contenu objectif, et dont l'énoncé classique constituerait l'approximation ; nous sommes conduits à chercher quelle serait la méthode possible de vérification du jugement de disjonction ; la situation est la même que celle qui a conduit du concept métaphysique de simultanéité absolue au concept objectif relativiste ; celui-ci a pour contenu ce qui a été dégagé de l'étude des signaux destinés à vérifier le premier ; et, de même que la négation pure et simple des jugements de simultanéité à distance ne construit pas la relativité restreinte, mais que celle-ci est construite par le remplacement du concept métaphysique de simultanéité par les nouvelles règles déduites de l'analyse des signaux, de même la négation pure et simple du déterminisme des attributions de caractères *a posteriori* ne construit pas la statistique quantique ; il faut assurer le remplacement de ce déterminisme par des règles déduites de la méthode même que l'on peut appliquer à sa vérification :

Mais alors se pose la question suivante :

(1) G. Darmois. *Cours Borel*, IV, 3, note VI.
(2) B. de Finetti. *Colloque Genève*, Act. Sc. Herman, 766, 30.
(3) Keynes. *A treatise onprobab.*
(4) Schrödinger. *Proc. Roy. Irish Acad.*, 51 A, 1947, 5, 19.

Quelle est la méthode qui permet d'accoupler *a posteriori* l'un des deux caractères antérieurs a_1 ou a_2 au caractère postérieur b_i, s'il n'y a aucun critère objectif qui justifie cet accouplement ?

Du point de vue classique même, cette attribution ne pourra être qu'aléatoire ; puisque *a posteriori* et sans critère. On couplera au hasard, au caractère b_i soit le caractère a_1, soit le caractère a_2.

Le maximum de détermination que l'on puisse consentir à une telle opération, est de supposer que les probabilités d'attribution de a_1 et de $\sim a_1$, d'une part, et celles de a_2 et de $\sim a_2$, d'autre part, sont déterminées séparément et classiquement, par le principe de Bayes, dont l'application est légitime dans leur cas, et si l'on dispose des probabilités *a priori* nécessaires ; or on connaît ces probabilités, d'où :

$$\mathrm{P}_{a_1\,|}^{\,|\,b_i} = \mathrm{P}_{a_1\,|}\,\frac{\mathrm{P}^{\,|\,a_1\,|}_{\,|\,b_i}}{\mathrm{P}_{a_1\,|}\,\mathrm{P}^{a_1\,|}_{\,|\,b_i} + \mathrm{P}_{\sim a_1\,|}\,\mathrm{P}^{\sim a_1\,|}_{\,|\,b_i}} = \mathrm{P}_{a_1\,|}\,\frac{\mathrm{P}^{a_1\,|}_{\,|\,b_i}}{\mathrm{P}_{\,|\,b_i}}$$

et :

$$\mathrm{P}_{\sim a_1\,|}^{\,|\,b_i} = \mathrm{P}_{\sim a_1\,|}\,\frac{\mathrm{P}^{\sim a_1\,|}_{\,|\,b_i}}{\mathrm{P}_{\,|\,b_i}}$$

naturellement, $\mathrm{P}_{\sim a_1\,|}^{\,|\,b_i}$ est égal au $\mathrm{P}_{a_2\,|}^{\,|\,b_i}$ que donnerait la disjonction de a_1 et de a_2 si elle était légitime.

Pour utiliser ces probabilités à l'examen du problème de la légitimité de la disjonction de a_1 et de a_2, ou « problème corpusculaire » :

$$\vdash .(a_1 \vee a_2)\ ?$$

il faut supposer que les affirmations ou négations de a_1 sont indépendantes de celles de a_2 ; afin de ne pas présupposer la réponse à cette question, c'est-à-dire présupposer que $\sim a_1$ implique a_2 et réciproquement ; on doit donc considérer comme possible la non-attribution de a_1 ni de a_2, et aussi l'attribution simultanée de a_1 et de a_2.

Supposons donc deux observateurs, indépendants l'un de l'autre, qui sont chargés de dire, *a posteriori* et sans critère objectif, donc au hasard, mais connaissant les éléments nécessaires à l'application légitime du principe de Bayes à leurs affirmations et négations, le premier si l'incidence en b « vient ou non de a_1 », le second si elle « vient ou non de a_2 », sans qu'ils supposent que les réponses du premier doivent déterminer celles du second. On peut supposer que chacun procède par tirage au sort des a_k et $\sim a_k$, dans une urne dont la composition est réglée par le principe de Bayes.

Si le premier observateur attribue à b_i le caractère a_1 et le second le caractère $\sim a_2$, un classique considérerait qu'il y a « un » corpuscule de caractère b_i.

Si le premier attribue à b_i le caractère a_1 et le second le caractère a_2,

le même classique considérerait qu'il y a deux corpuscules de caractère b_i.

Si le premier attribue à b_i le caracrère $\sim a_1$ et le second le caractère $\sim a_2$ ce classique considérerait qu'il n'y a eu « aucun » corpuscule de caractère b_i.

Abandonnant ainsi l'alternative stricte des caractères antérieurs dans le cas où il n'existe aucun moyen de disjonction effective, pour la remplacer par une disjonction aléatoire, nous sommes conduits à remplacer la notion de corpuscule par la notion de « poids corpusculaire aléatoire » de chaque constatation du caractère b_i, par exemple de chaque incidence; ce poids p est la somme de deux variables aléatoires π_1^i et π_2^i qui sont supposées indépendantes :

$$p = \pi_1^i + \pi_2^i$$

les seules valeurs possibles de p étant : 0, 1, 2.

Pour chaque constatation du caractère b_i, le premier observateur attribue l'une des valeurs 0 ou 1 de la variable aléatoire π_1^i, la probabilité d'attribution de la valeur 1 étant, comme il a été dit, celle de Bayes : $P_{a_1|}^{|b_i}$, et celle de 0, son complément à 1, soit : $P_{\sim a_1|}^{|b_i} = \text{le } P_{a_2|}^{|b_i}$ valable pour les classiques.

La valeur probable de π_1^i est donc :

$$\overline{\pi_1^i} = 1 \,.\, P_{a_1|}^{|b_i} + 0 \,.\, P_{a_2|}^{|b_i} = P_{a_1|}^{|b_i}$$

sa dispersion, ou écart-type, ou écart quadratique moyen, est :

$$\overline{\left(\pi_1^i - P_{a_1|}^{|b_i}\right)^2} = \sigma_1^2 = \left(1 - P_{a_1|}^{|b_i}\right)^2 P_{a_1|}^{|b_i} + \left(0 - P_{a_1|}^{|b_i}\right)^2 P_{a_2|}^{|b_i} = P_{a_2|}^{|b_i} P_{a_1|}^{|b_i}.$$

De même le second observateur attribue l'une des valeurs de 0 ou 1 à la variable π_2^i de valeur probable :

$$\overline{\pi_2^i} = P_{a_2|}^{|b_i}$$

et de dispersion :

$$\sigma_2^2 = P_{a_1|}^{|b_i} P_{a_2|}^{|b_i}.$$

La théorie des sommes de variables aléatoires indépendantes donne pour valeur probable du « poids corpusculaire » p :

$$\overline{p} = \overline{\pi_1^i} + \overline{\pi_2^i} = P_{a_1|}^{|b_i} + P_{a_2|}^{|b_i} = 1$$

et pour sa dispersion :

$$\sigma = \sqrt{2}\sqrt{P_{a_1|}^{|b_i} P_{a_2|}^{|b_i}} \text{ (1)}.$$

(1) Fréchet. *Cours Borel*, 1-3 (1).

Il en résulte que le contenu objectif de l'affirmation de disjonction *a posteriori* doit être réduit à :

« La valeur probable du poids corpusculaire d'un couplage *a posteriori* est 1 ».

Mais cette valeur probable présente par nature une certaine imprécision et nous appellerons corpusculaire tout ensemble de couplages dont le poids moyen ne s'écarte pas de la valeur probable 1 de plus de cette imprécision.

Le corpuscule construit *a posteriori* est donc bien probablement ou en moyenne un individu au sens classique, mais probablement ou en moyenne seulement, et cette nouvelle définition par le poids corpusculaire, comporte un « coefficient de précision »

$$\lambda = \frac{1}{\sigma\sqrt{2}} = \frac{1}{2\sqrt{P_{a_1|}^{\;|b_i} P_{a_2|}^{\;|b_i}}} \text{ (1)}.$$

Nous dirons que $\frac{1}{\lambda}$ est l' « imprécision du poids corpusculaire ». Cette imprécision est donc égale à : $2\sqrt{P_{a_1|}^{\;|b_i} P_{a_2|}^{\;|b_i}}$ (c'est l'écart-unité de Borel) ; il suit de là, que pour un nombre donné n de constatations du caractère b_i il y a n couplages probables avec les deux valeurs de a, mais qu'on peut, en maintenant le caractère corpusculaire tolérer sur n un écart au plus égal à :

$$n \,.\, 2\sqrt{P_{a_1|}^{\;|b_i} P_{a_2|}^{\;|b_i}}, \quad \text{c'est-à-dire tel que :} \quad \frac{|n' - n|}{n} \leqslant 2\sqrt{P_{a_1|}^{\;|b_i} \,.\, P_{a_2|}^{\;|b_i}}.$$

Du point de vue classique même, il devient naturel de tolérer, tout en maintenant la nature corpusculaire, et lorsque cette nature ne dépend que de la vérité du caractère disjonctif de certaines attributions *a posteriori*, une certaine « imprécision » du poids de chaque constatation de b_i ; si cette imprécision tolérable est e (et l'on pourra, par exemple prendre e égal à l'écart-unité de Borel), il s'ensuivra que si l'on constate n' fois b_i sur N détermination de la valeur du caractère b, au lieu de n constatations prévues par le calcul classique fondé sur des disjonctions strictes, on pourra légitimement affirmer la nature corpusculaire si l'on a :

$$\frac{|n' - n|}{n} = \frac{\left|\frac{n'}{N} - \frac{n}{N}\right|}{\frac{n}{N}} \leqslant e \quad \text{avec } e \text{ égal éventuellement à } 2\sqrt{P_{a_1|}^{\;|b_i} \,.\, P_{a_2|}^{\;|b_i}}$$

Pour des nombres n', n, N suffisamment grands, $\frac{n}{N}$ tend vers la probabilité classique $P_{|b_i}$, et $\frac{n'}{N}$ vers la probabilité réelle $P_{b_i|}$; on

(1) TRAYNARD. *Cours Borel*, 1-4.

pourra donc tolérer entre ces probabilités tout écart relatif vérifiant l'inégalité :

$$(i) : \frac{|P_{b_i|} - P_{|b_i}|}{P_{|b_i}} \leqslant e, \text{ par exemple : } \frac{|P_{b_i|} - P_{|b_i}|}{P_{|b_i}} \leqslant 2\sqrt{P_{a_1|}^{|b_i} . P_{a_2|}^{|b_i}}$$

Par ailleurs, utilisant l'image vectorielle des nombres complexes, on voit que la règle de composition quantique :

$$(Q) : (b_i \mid) = (a_1 \mid).(a_1 \mid b_i) + (a_2 \mid).(a_2 \mid b_i)$$

avec :

$$P_{b_i|} = |(b_i \mid)|^2 ; \quad P_{a_1|b_i} = |(a_1 \mid).(a_1 \mid b_i)|^2 ; \quad P_{a_2|b_i} = |(a_2 \mid).(a_2 \mid b_i)|^2$$

équivaut à l'hypothèse d'existence d'un triangle ayant pour côtés :

$$\sqrt{P_{b_i|}}, \quad \sqrt{P_{a_1|b_i}}, \quad \sqrt{P_{a_2|b_i}}$$

elle équivaut donc à la double inégalité :

$$\left|\sqrt{P_{a_1|b_i}} - \sqrt{P_{a_2|b_i}}\right| \leqslant \sqrt{P_{b_i|}} \leqslant \sqrt{P_{a_1|b_i}} + \sqrt{P_{a_2|b}}$$

ou encore à :

$$(Q') : \frac{|P_{b_i|} - P_{|b_i}|}{P_{|b_i}} \leqslant 2\sqrt{P_{a_1|}^{|b_i} . P_{a_2|}^{|b_i}}$$

Nous avions été frappé par la signification simple et importante du second membre de (Q′) : c'est l'écart-unité des fréquences liées aux probabilités de Bayes $P_{a_1|}^{|b_i}$ et $P_{a_2|}^{|b_i}$; cette remarque nous a guidé vers l'interprétation et le fondement que nous proposons pour la composition ondulatoire des probabilités : comparant la forme (Q′) de la composition quantique à la condition (i) qui limite l'imprécision tolérable sur les probabilités compatible avec le maintien de la nature corpusculaire, on est conduit à l'énoncé fondamental suivant, à la fois interprétation et fondement de la composition ondulatoire des probabilités :

« *La règle ondulatoire de composition des probabilités équivaut à tolérer sur le poids corpusculaire des couplages* a posteriori *une imprécision égale à son écart unité :* $e = \sqrt{2}\sigma = 2\sqrt{P_{a_1|}^{|b_i} . P_{a_2|}^{|b_i}}$. —

Il s'ensuit que si, d'un point de vue classique, on met en doute la nature corpusculaire des couplages en se fondant sur l'interférence non classique des probabilités, par exemple dans l'expérience de la bifente de Young, il sera impossible, de ce point de vue même, de justifier l'hypothèse métaphysique de disjonction des caractères antérieurs ; l'écart quantique, « par incidence » n'excède pas l'imprécision de la vérification « par incidence ».

III. Remarques diverses. — a) *Sur la méthode.* — Elle est analogue à celle qui a conduit du concept métaphysique de simultanéité absolue au concept objectif relativiste ; ce dernier a pour contenu ce qui a été dégagé de l'étude des signaux destinés à vérifier le premier ; cette étude des signaux constituant une critique objective et constructive des jugements de simultanéité qui ne se borne pas à la négation pure et simple de ceux-ci, mais qui leur donne un contenu objectif qui fonde la relativité restreinte.

De même nous ne nous sommes pas borné à nier la vérité des jugements disjonctifs *a posteriori*, mais nous avons cherché à leur donner un contenu objectif, susceptible de fonder la composition ondulatoire des probabilités.

Il nous semble que l'on peut ainsi lever certaines difficultés pour tous ceux qui reconnaissent la légitimité et la puissance de la méthode qui fonda la relativité restreinte.

b) *Sur le caractère conventionnel du choix de l'écart-unité comme imprécision tolérable.* — On peut caractériser la précision par la donnée de divers éléments numériques autres que le paramètre de précision $\lambda = \frac{1}{\sigma\sqrt{2}}$ et notamment par ce que M. Fréchet appelle les valeurs typiques de l'erreur : erreur absolue moyenne, erreur quadratique moyenne σ, erreur médiane... » [1].

L'imprécision tolérée sur le poids corpusculaire qui est prise égale à son écart-unité n'est pas conforme au choix habituel de l'erreur à craindre ; mais ils sont conventionnels tout autant l'un que l'autre. Peut-être appartient-il à la nature des choses que cette pondération relève d'une convention, puisque certains auteurs [2] refusent au calcul des probabilités, considéré comme se proposant de pondérer la logique, tous axiomes propres, pour le fonder uniquement sur des conventions.

Par ailleurs, si l'écart-unité de Borel n'avait en théorie classique des erreurs aucun privilège spécial, on doit constater, quelle que soit l'interprétation qu'on en donne, qu'il est privilégié dans le calcul quantique parce que ce calcul est fondé sur une composition vectorielle. La vitesse de la lumière n'avait point de privilège parmi les vitesses « pensables » avant que la relativité restreinte ne lui en conférât un.

Enfin l'instrument appelé « théorie des erreurs », à l'aide duquel nous appliquons le nombre sur le réel, permet de construire, à partir des observations, une « mesure » qui n'est pas en général l'un des nombres observés ; c'est ainsi que notre poids corpusculaire est construit d'après des observations qui ne peuvent en révéler que les valeurs aléatoires 0, 1, 2.

c) *Place du résultat par rapport aux essais d'introduction des*

(1) Deltheil. *Erreurs et moind. carrés,* 46.
(2) Schrodinger. *Ouvr. cité.*

probabilités dans une logique nouvelle convenable. — On peut dégager du formalisme ondulatoire une nouvelle algèbre logique [1] [2]; on lui reconnaît les caractères d'une algèbre de géométrie projective. On peut à un second stade, tenter une axiomatisation de cette algèbre logique, soit en partie (1) en montrant que l'introduction d'une négation équivaut à celle d'une métrique hermitienne, soit en totalité (2). Il faut cependant souligner, d'une part, que. cette logique étant supposée explicitée et fondée. le problème d'y introduire un calcul des probabilités satisfaisant à tels axiomes ou conventions propres sera distinct du problème logique, d'autre part, que l'acceptation d'une logique axiomatisée pose des problèmes philosophiques d'une difficulté incomparablement plus grande que la modification de la « schématisation préalable » du concept corpusculaire, réalisée par une méthode qui peut se réclamer d'un illustre précédent scientifique, que nous proposons, quoique cette dernière. par la considération de « disjonctions *a posteriori*, pondérées et non strictes », pose évidemment un problème logique.

II-A-2. Cas d'un ensemble discontinu, fini ou infini dénombrable de valeurs de a. — a) *Disjonction des valeurs possibles de* a *en deux groupes.* — On a donc :

$$(b_i \mid \ ) = \sum_k (a_k \mid \ )(a_k \mid b_i) ; \qquad k = 1, 2, 3...$$

soit à interpréter :

$$|\,(a_1 \mid \ )(a_1 \mid b_i) + (a_2 \mid \ )(a_2 \mid b_i)\,|^2$$

Considérons la composante de l'état ψ sur l'ensemble linéaire sous-tendu par ψ_{a_1} et ψ_{a_2}, et soit $\mathfrak{L}(a_1, a_2)$ l'opérateur-projection de ψ sur ce sous-ensemble linéaire :

$$\mathfrak{L}(a_1, a_2) . \psi = (a_1 \mid \ )\psi_{a_1} + (a_2 \mid \ )\psi_{a_2} ;$$

projetons maintenant cette composante sur l'état ψ_{b_i}.

$$\mathfrak{L}(b_i) . \mathfrak{L}(a_1 a_2)\psi = [(a_1 \mid \ )(a_1 \mid b_i) + (a_2 \mid \ )(a_2 \mid b_i)]\psi_{b_i}$$

d'où :

$|\,(a_1 \mid \ )(a_1 \mid b_i) + (a_2 \mid \ )(a_2 \mid b_i)\,|^2 = \|\,\mathfrak{L}(b_i) . \mathfrak{L}(a_1 a_2) . \psi\,\|^2 =$ carré de la longueur du vecteur $\mathfrak{L}(b_i) . \mathfrak{L}(a_1 a_2) . \psi$

Or, si c est un opérateur quelconque tel que :

$$\|\,\mathfrak{L}(c_j) . \psi\,\|^2 = |\,(c_j \mid \ )\,|^2 = \mathrm{P}_{c_j \mid} ,$$

(1) Neumann-Birkoff. *Ann. of math.*, 1936, 823.
(2) Mme Destouches-Février. *C. R.*, **219**, 481 ; **221**, 287 ; **222**, 866.

dans l'état ψ ; on trouve :

$$\| \mathfrak{P}(b_i).\mathfrak{P}(c_j)\psi \|^2 = | (c_j \mid)(c_j \mid b_i) |^2 = \mathrm{P}_{c_j \mid} \mathrm{P}^{c_j \mid}_{\mid b_i} = \mathrm{P}_{c_j \mid b_i}$$

$\mathrm{P}_{c_j \mid b_i}$ étant la probabilité de la séquence c_j, b_i dans l'état ψ ; or :

$$\| \mathfrak{P}(a_1 a_2)\psi \|^2 = | (a_1 \mid) |^2 + | (a_2 \mid) |^2 = \mathrm{P}_{a_1 \vee a_2 \mid}$$

dans l'état ψ, $\mathrm{P}_{a_1 \vee a_2 \mid}$ étant la probabilité que l'une ou l'autre des valeurs a_1 ou a_2 soit trouvée pour a dans l'état ψ ; si c désigne l'opérateur-projection de l'état ψ sur l'ensemble linéaire sous-tendu par ψ_{a_1} et ψ_{a_2} nous devons interpréter :

$$\| \mathfrak{P}(b_i).\mathfrak{P}(a_1 a_2).\psi \|^2 \quad \text{comme :} \quad \| \mathfrak{P}(b_i).\mathfrak{P}(c_j)\psi \|^2,$$

c'est-à-dire comme étant la probabilité de la séquence : « a admet l'une des deux valeurs a_1 ou a_2, et, ensuite b vaut b_i » : d'où :

$$| (a_1 \mid)(a_1 \mid b_i) + (a_2 \mid)(a_2 \mid b_i) |^2 = \mathrm{P}_{a_1 \vee a_2 \mid b_i}.$$

Soit alors un ensemble de valeurs de a : a_1, a_2, ... a_n et soit :

$\mathrm{P}_{a_1 \vee a_2 \vee a_3 \dots \vee a_n \mid b_i}$ la probabilité de la séquence : $a_1 \vee a_2 \vee a_3 \dots \vee a_n$ et ensuite b_i ; disjoignons cet ensemble en deux groupes :

$$\mathrm{G}_1 : a_{k_1}, a'_{k_1}, \dots$$
$$\mathrm{G}_2 : a_{k_2}, a'_{k_2}, \dots$$

et supposons que l'on applique aux trois probabilités :

$$\mathrm{P}_{a_1 \vee a_2 \vee \dots \vee a_n \mid b_i}, \quad \mathrm{P}_{\mathrm{G}_1 \mid b_i}, \quad \mathrm{P}_{\mathrm{G}_2 \mid b_i}$$

la règle de disjonction approchée *a posteriori* des caractères antécédents G_1 et G_2, que nous avons exposée au § précédent ; il en découlera l'existence d'un triangle de côtés :

$$\sqrt{\mathrm{P}_{a_1 \vee a_2 \vee \dots \vee a_n \mid b_i}}, \quad \sqrt{\mathrm{P}_{\mathrm{G}_1 \mid b_i}}, \quad \sqrt{\mathrm{P}_{\mathrm{G}_2 \mid b_i}}$$

appliquant la même règle à des disjonctions successives de G_1 et de G_2, et des sous-ensembles ainsi obtenus, on aboutira à l'existence d'une ligne brisée dont les côtés seront :

$$\sqrt{\mathrm{P}_{a_1 \vee a_2 \dots \vee a_n \mid b_i}}, \quad \sqrt{\mathrm{P}_{a_1 \mid b_i}}, \quad \sqrt{\mathrm{P}_{a_2 \mid b_i}}, \quad \sqrt{\mathrm{P}_{a_n \mid b_i}}$$

c'est-à-dire à la composition quantique des probabilités :

$$(b_i \mid) = \sum_k (a_k \mid)(a_k \mid b_i)$$

avec :

$$| (b_i \mid) |^2 = \mathrm{P}_{a_1 \vee a_2 \vee \dots \vee a_n \mid b_i} \quad \text{et} \quad \mathrm{P}_{a_k \mid b_i} = | (a_k \mid)(a_k \mid b_i) |^2.$$

Il n'y a rien d'essentiel à changer pour un nombre infini dénombrable de valeurs possibles pour a, la ligne brisée à un nombre infini de côtés se construisant de proche en proche par disjonctions successives.

II-A-3. Cas d'un ensemble continu de valeurs possibles ; par exemple : cas d'une coordonnée q et du moment conjugué p. — a) Probabilités de certaines séquences. Soit un intervalle A de l'axe des q compris entre les valeurs q_1 et $q_2 (q_2 > q_1)$. Considérons la décomposition de l'unité E_λ (au sens de von Neumann) appartenant à q, et soit :

$E_A = E_{q_2} - E_{q_1}$; soit de même : A', p_1, p_2, E'_λ, $E'_{A'}$, les éléments correpondants pour p. La probabilité de la séquence :

« q dans A | p dans A' », sera, par analogie avec le cas discontinu, admise être égale à :

$$P_{q \text{ dans } A \mid p \text{ dans } A'} = \| E'_{A'} . E_A . \psi \|^2$$

or :

$$E_A\psi = E_A(q \mid \ ) = (q \mid \ ) \quad \text{si} \quad q \text{ dans } A$$
$$= 0 \quad \text{si} \quad q \text{ hors } A$$

$g(q) = [E_A[(q \mid \ )]$ est donc la fonction égale à $(q \mid \ )$ dans l'intervalle A, et nulle hors de cet intervalle ; comme nous l'avons rappelé :

$$\| E'_{A'} g(q) \|^2 = \int_{q_1}^{p_2} | f(p) |^2 dp$$

$f(p)$ étant la transformée de Fourier de $g(q)$:

$$f(p) = \frac{1}{\sqrt{h}} \int_{-\infty}^{+\infty} g(q) . \exp - \frac{2\pi i}{h} pq dq$$

qui, d'après la définition de $q(q)$, se réduit à :

$$f(p) = \frac{1}{\sqrt{h}} \int_{q_1}^{q_2} g(q) . \exp - \frac{2\pi i}{h} pq dq$$

en définitive :

$$P_{q \text{ dans } A \mid p \text{ dans } A'} = \int_{p_1}^{p_2} \left| \frac{1}{\sqrt{h}} \int_{q_1}^{q_2} g(q) . \exp - \frac{2\pi i}{h} pq dq \right|^2 . dp$$

et donc :

$$\left| \frac{1}{\sqrt{h}} \int_{q_1}^{q_2} (q \mid \ ) . \exp - \frac{2\pi i}{h} p' q dq \right|^2 = D(q_1 q_2 \mid p')$$

est la densité de probabilité de la séquence « q dans A et puis $p = p'$ » ; nous avons déjà utilisé cette expression (I-B-2).

Il existe donc, en cas de disjonction de l'intervalle $q_1 q_2$ par une abscisse q, un triangle ayant pour côtés :

$$\sqrt{D(q_1 q_2 \mid p')}, \quad \sqrt{D(q_1 q \mid p')}, \quad \sqrt{D(q q_2 \mid p')}$$

mais, dans ce cas, d'une variable continue, le sommet de ce triangle est une fonction continue de la valeur q qui réalise la disjonction ; le lieu de ce sommet est une courbe continue (Γ).

b) Réciproquement, soit un intervalle A de l'axe des q, compris entre les abscisses q_1 et q_2, et soit : $P(q_1 q_2 \mid p', dp')$ la probabilité de la séquence : « q dans A et puis $p = p'$ à dp' près ». Disjoignons cet intervalle A en deux intervalles par une valeur intermédiaire q, et appliquons à cette « disjonction *a posteriori*, sans critère objectif », la règle des disjonctions approchées du II-A-1 ; il s'ensuivra l'existence d'un triangle ayant pour côtés :

$$\sqrt{P(q_1 q_2 \mid p', dq')}, \qquad \sqrt{P(q_1 q \mid p', dp')}, \qquad \sqrt{P(q q_2 \mid p', dp')},$$

de même les densités de probabilités correspondantes seront telles qu'il existera un triangle de côtés :

$$\sqrt{D(q_1 q_2 \mid p')}, \qquad \sqrt{D(q_1 q \mid p')}, \qquad \sqrt{D(q q_2 \mid p')}$$

nous supposerons que, dans chaque état, ce triangle est bien déterminé par la valeur q de l'abscisse de disjonction ; quand cette abscisse q varie, la base du triangle $\sqrt{D(q_1 q_2 \mid p')}$ étant fixée, nous ferons la supposition naturelle que le sommet opposé décrit une courbe continue (Γ), passant nécessairement par les extrémités de la base ; cette courbe pouvant être prolongée de $q = -\infty$ à $q = \infty$, en considérant les intervalles $q_1 q$ dont $q_1 q_2$ est une partie.

Les paramètres de deux points de (Γ) étant q' et q'', on a donc :

$$D(q'q'' \mid p') = \left| \int_{\overline{m'm''}} \overrightarrow{dm} \right|^2 = \left| \int_{q'}^{q''} (x(q) + iy(q)) dq \right|^2.$$

Pour $\overline{q'q''}$ assez petit : $q'' - q' = \Delta q'$, on aura :

$$D(q', q' + \Delta q' \mid p') = [x^2(q') + y^2(q')](\Delta q')^2$$

à des infiniment petits d'ordre supérieur en $\Delta q'$ près.

La densité de probabilité de la séquence : « $q' \leqslant q \leqslant q' + \Delta q'$ et $p = p'$ » est un infiniment petit du second ordre par rapport à l'intervalle $\Delta q'$. Or, si l'on admet que :

$$D_{q'q'' \mid p'} = P_{q'q'' \mid} \, . \, D^{q'q'' \mid}_{\mid p'}$$

où $P_{q'q'' \mid}$ est la probabilité de présence dans l'intervalle $q'q''$ et $D^{q'q'' \mid}_{\mid p'}$ est la densité de probabilité de p' déterminée par la présence de q dans cet intervalle ; on a :

$$P_{q'q'' \mid} = d(q') \, . \, \Delta q',$$

et par suite :

$$[x^2(q') + y^2(q')] \, . \, (\Delta q')^2 = d(q') \, . \, \Delta q' \, . \, D^{q', q' + \Delta q' \mid}_{\mid p'},$$

dont on déduit :

$$D^{q', q'+\Delta q'}_{\mid p'} = g(q').\Delta q'.$$

La densité de probabilité de la valeur p' du moment, déterminée par la présence de l'abscisse dans un intervalle infiniment étroit $\Delta q'$ est un infiniment petit du premier ordre par rapport à cet intervalle.

Ou encore : il n'y a pas de sens à considérer la densité de probabilité du moment p' pour un mobile « qui est en tel point » ; ou, plutôt, on doit considérer cette densité comme nulle ; il n'y a densité non nulle de probabilité de la valeur p' du moment que si elle est déterminée pour un mobile « dans un intervalle donné ».

Revenons à l'expression de $D(q'q'' \mid p')$ donnée ci-contre p. 482 ; elle s'écrit :

$$D(q'q'' \mid p') = \left| \int_{q'}^{q''} F(q, p') dq \right|^2 ;$$

où $F(q, p')$ est une fonction complexe ; en y introduisant la densité de probabilité de q : $d(q)$ elle s'écrit :

$$D(q'q'' \mid p') = \left| \int_{q'}^{q''} \sqrt{d(q)}.f(p', q).dq \right|^2,$$

ou encore :

$$\sqrt{D(q'q'' \mid p')} = \left| \int_{q'}^{q''} \sqrt{d(q)}.f(p', q).dq \right|,$$

et par suite :

$$\sqrt{D(-\infty, \infty \mid p')} = \sqrt{d(p')} = \left| \int_{-\infty}^{+\infty} \sqrt{d(q)}\ f(p', q).dq \right|.$$

D'où le résultat fondamental :

« Les racines carrées des densités de probabilité de p' et de q se correspondent par une transformation unitaire de l'espace hilbertien des fonctions de module carré sommable ».

On peut donc poser :

$$d(p) = \mid (p \mid\ ) \mid^2 ; \qquad d(q) = \mid (q \mid\ ) \mid^2$$

ou $(p \mid\ )$ et $(q \mid\ )$ sont des fonctions complexes, liées par :

$$(p \mid\ ) = \int_{-\infty}^{+\infty} (q \mid\ ).f(p, q).dq.$$

Nous montrerons plus loin (III), que, sans rien supposer *a priori* sur $f(p, q)$ en dehors de quelques caractères de simplicité analytique, mais, en postulant que pour tout $f(p, q)$ on doit pouvoir, en attribuant des phases convenables à $(p \mid\ )$ et à $(q \mid\ )$, assurer des densités $\mid (p \mid\ ) \mid^2$ et $\mid (q \mid\ ) \mid^2$ simultanément gaussiennes et sans corrélation apparente

(au sens de Pearson), $f(p, q)$ est nécessairement le noyau d'une transformation de Fourier.

En conclusion, la reconnaissance du caractère aléatoire des « disjonctions *a posteriori* » et l'affaiblissement, qui en découle, du concept de corpuscule en concept de poids corpusculaire pouvant avoir avec la valeur 1 tout écart borné par l'imprécision de ces « disjonctions *a posteriori* », entraîne donc entre la densité de présence et la densité de moment une dépendance de caractère quantique :

$$(p \mid) = \int_{-\infty}^{+\infty} (q \mid) . f(p, q) . dq$$

il reste à chercher à la spécifier pour aboutir à la dépendance fondamentale :

$$(Q_{qp}) : (p \mid) = \int_{-\infty}^{+\infty} (q \mid) . \frac{1}{\sqrt{h}} . \exp - \frac{2\pi i}{h} pqdq$$

d'où découle la statistique quantique tout entière.

Remarque sur le privilège du couple q, p *ou* q_i, p_i. — Si certains couples d'opérateurs présentent la même composition quantique de leurs probabilités que le couple q, p, cela tient, pour le plus grand nombre, à ce qu'ils sont construits avec les q et les p. Il semble donc qu'il suffirait de postuler la règle d'approximation du poids corpusculaire du seul couplage : « position, puis vitesse », quand la position est conjecturée *a posteriori*. Cependant, l'introduction de matrices de spin, et même de matrices de masse, obligera à postuler ces règles à part pour des grandeurs qui sont indépendantes de la position et de la vitesse. Il est, par ailleurs intéressant de leur conserver leur caractère très général de critique constructive des disjonctions *a posteriori*. Il n'en demeure pas moins qu'en mécanique ondulatoire non relativiste l'énoncé sur le poids corpusculaire des couplages « position-vitesse » pourrait être donné comme fondamental et non sur le même plan que les énoncés dont il est la source ; c'est lui qui, en dernière analyse, permet de surmonter la contradiction fondamentale : « corpuscule-onde » par l'énoncé suivant :

« La vérification du postulat classique : « qu'un corpuscule de moment p, connu à dp près, dont la présence est certaine dans un intervalle de position q_1q_2, est nécessairement sur l'un ou sur l'autre des deux intervalles q_1q, qq_2, en lesquels on peut disjoindre q_1q_2 », ne peut être qu'approchée ; il faut donc restituer à la proposition classique son caractère conjectural, et lui attribuer, non une valeur de certitude, mais un poids variable, construit d'après la méthode même qui peut servir à la vérifier. »

II-B. Autres interprétations éventuelles de l'écart quantique. — II-B-1. Modification des probabilités de Bayes. — On pourrait dans

le raisonnement du II-A-1 considérer que chaque réponse du premier observateur donne une valeur de $P_{a_1|}^{|b_i}$ qui est 1 ou 0 ; cette valeur est aléatoire, de moyenne ou valeur probable : $P_{a_1|}^{|b_i}$ et de dispersion : $\sigma_1 = \sqrt{P_{a_1|}^{|b_i} P_{a_2|}^{|b_i}}$; on pourrait alors, admettant que le principe de Bayes ne donne que des valeurs approchées à σ_1 près des probabilités *a posteriori*, accepter pour elles des nombres $P_{a_1|}^{'|b_i}$ satisfaisant à :

$$\left| P_{a_1|}^{'|b_i} - P_{a_1|}^{|b_i} \right| \leqslant \sqrt{P_{a_1|}^{|b_i} P_{a_2|}^{|b_i}},$$

d'où pour les couples a_k, b_i construits *a posteriori* une probabilité : $P'_{|b_i} = P_{|b_i} P_{a_1|}^{'|b_i} + P_{|b_i} P_{a_2|}^{'|b_i}$; pouvant présenter avec $P_{|b_i}$, des écarts bornés par : $|P'_{|b_i} - P_{|b_i}| \leqslant 2\sqrt{P_{a_1|b_i} P_{a_2|b_i}}$, cette borne étant la même que celle de l'écart quantique, il semble que l'imprécision proposée pour les probabilités *a posteriori* de Bayes pourrait justifie l'introduction de l'espace de Hilbert.

Mais il y a, à cette interprétation, des difficultés :

a) La principale vient de ce que les écarts envisagés sur les probabilités de Bayes peuvent les rendre négatives. En effet, la borne supérieure commune de ces deux écarts $\sqrt{P_{a_1|}^{|b_i} P_{a_2|}^{|b_i}}$ est comprise entre $P_{a_1|}^{|b_i}$ et $P_{a_2|}^{|b_i}$; elle peut donc rendre négatif le plus petit de ces deux nombres. C'est une difficulté de même nature que celle que nous avons signalée pour la pseudo-fonction d'apposition de Bass, ou que celle qui se présente pour la densité de probabilité de présence de la particule de spin 1 (1).

b) On est, d'autre part, conduit à admettre pour $P_{a_1|}^{'|b_i}$ et $P_{a_2|}^{'|b_i}$, des valeurs susceptibles de rendre leur somme supérieure à 1 ; on abandonne donc implicitement la disjonction stricte des caractères a_1 ou a_2 ; et l'affaiblissement proposé du principe de Bayes ne dispense pas de la critique des disjonctions *a posteriori* ; il semble donc préférable de restreindre le champ d'application de ce principe aux disjonctions purement formelles et toujours vraies : « $a . \vee . \sim a$ » ; comme cela découle de cette critique, que de modifier séparément les probabilités qu'on en déduit.

II-B-2. Composition quantique des probabilités et espaces distanciables. — Soit un corpuscule mobile sur l'axe des q dans un état déterminé par sa densité complexe de probabilité $(q\,|\,)$; soit

(1) L. de Broglie. *Particules à spin*, 117-119.

$d(q_1q_2 \mid p')$ la densité de probabilité de la séquence : « $q_1 \leqslant q \leqslant q_2$ et ensuite $p = p'$ » :

$$d(q_1q_2 \mid p') = \left| \int_{q_1}^{q_2} (q \mid)(p' \mid q)dq \right|^2$$

a) Le nombre $\sqrt{d(q_1q_2 \mid p')} = \delta^{(p')}_{(q_1q_2)}$, est bien défini pour tout couple q_1, q_2 quand p' est donné.

b) Il est positif ou nul.

c) Si $q_1 = q_2$ il est nul.

d) Mais il peut être nul sans que $q_1 = q_2$; pour éviter cette annulation, il suffit de supposer que l'intervalle total dans lequel on choisit q_1 et q_2 est suffisamment étroit ; en effet :

$$Z(q) = \int_{q_1}^{q_2} (q \mid)(p \mid q)dq$$

est un nombre complexe fonction de la variable réelle q ; le point M dont Z est l'affixe décrit une courbe $(\Gamma_{p'})$, pouvant présenter des points doubles et :

$$\delta^{(p')}_{(q_1q_2)} = \mid \overrightarrow{M_1M_2} \mid$$

M_1 étant le point de $(\Gamma_{p'})$ de paramètre q_1 et M_2 le point de paramètre q_2 ; on peut donc supposer l'arc de courbe sur lequel se fait le choix de M_1 et de M_2 suffisamment court pour qu'il ne contienne pas de point double ; alors :

$$\delta^{(p')}_{(q_1q_2)} = 0$$

entraîne, sur cet arc : $q_1 = q_2$.

e) Ce nombre $\delta^{(p')}_{(q_1q_2)}$ vérifie la relation triangulaire :

$$\delta^{(p')}_{(q_1q_2)} \leqslant \delta^{(p')}_{(q_1q_3)} + \delta^{(p')}_{(q_3q_2)}$$

(dans le cas où la disjonction de q_1q_2 en q_1q_3 et q_3q_2 n'est pas effective, c'est-à-dire quand il n'y a aucun critère objectif de localisation).

Les propriétés *a*), *b*), *c*), *e*) et la restriction *d*), montrent que ce nombre δ définit sur l'axe des q et sur des segments suffisamment courts de cet axe, une « distance » du point d'abscisse q_1 au point d'abscisse q_2 dans le cas où les disjonctions sont uniquement *a posteriori*.

L'ensemble des coordonnées q d'un corpuscule de moment donné, apparaît donc comme une réunion d'ensembles microscopiques distanciables par sa densité de probabilité de présence, quand il n'y a aucun moyen de savoir effectivement où il est (1) (2).

(1) Fréchet. *Cours Borel*, I-3 (1), 191.
(2) Fréchet. *Espaces abstraits*, 27 et 62.

En calcul classique des probabilités, $d(q_1q_2 \mid p')$ définit sur l'axe des q, microscopiquement et macroscopiquement, une « mesure » de l'intervalle q_1q_2 ; en calcul quantique des probabilités, la condition imposée à $d(q_1q_2 \mid p')$ est plus large, la notion d'« espace distanciable » étant plus générale que celle d'« espace mesurable ».

Réciproquement, si l'on postule que les abscisses éventuelles d'un corpuscule de moment donné forment un ensemble linéaire, « distanciable » par $\sqrt{d(q_1q_2 \mid p')}$, localement tout au moins, on déduira de l'inégalité triangulaire, comme en II-A-3, la loi quantique de dépendance stochastique des p et des q :

$$(p' \mid \ ) = \int_{-\infty}^{+\infty} (q \mid \ )(p' \mid q)dq.$$

On doit rechercher si un tel postulat est décomposable en propositions élémentaires susceptibles d'être pourvues de sens et acceptables *a priori*.

Il est naturel d'admettre, en tant que généralisation de l'hypothèse classique, que la densité de présence avec un moment donné $d(q_1q_2 \mid p')$ est en correspondance bi-univoque avec une distance locale $\delta^{(p')}_{(q_1q_2)}$ entre les abscisses du corpuscule :

$$d(q_1q_2 \mid p') = f\left[\delta^{(p')}_{(q_1q_2)}\right] \qquad \text{et} \qquad \delta^{(p')}_{(q_1q_2)} = g[d(q_1q_2 \mid p')].$$

Mais il reste à fonder le choix de la fonction f : pourquoi prendre :

$$f(x) \equiv [x]^2$$

c'est la difficulté fondamentale examinée par M. Destouches (v .p. 464). Nous n'avons pas trouvé de proposition simple dont ce choix soit une conséquence mathématique ; il peut être cependant utile, en vue de recherches ultérieures, de signaler quelques énoncés permettant de rendre ce choix plausible à défaut de le rendre nécessaire :

a) Si l'on veut que la nouvelle définition des $d(q_1q_2 \mid p')$ implique la possibilité de vérification de la relation classique :

$$d(q_1q_2 \mid p') = d(q_1q_3 \mid p') + d(q_3q_2 \mid p')$$

la fonction f devra impliquer la possibilité de :

$$f(\delta_{q_1q_2}) = f(\delta_{q_1q_3}) + f(\delta_{q_1q_2})$$

or, les δ étant des distances, le théorème de Pythagore peut être éventuellement satisfait par elles ; ce qui incite, sans y obliger, à prendre :

$$f(x) \equiv x^2.$$

b) La connaissance expérimentale de $\delta^{(p')}_{q_1 q_2}$ sera atteinte par des mesures de fréquences ; or, quand on détermine une probabilité P par des fréquences, sur des séries de n expériences, la dispersion de ces mesures est :

$$\sigma = \sqrt{\frac{P(1-P)}{n}}$$

pour P tendant vers zéro et n donné, c'est un infiniment petit d'ordre 1/2 en P. Si l'on veut que cette dispersion, qui sera l'erreur expérimentale sur la distance, soit au plus de l'ordre de cette distance, on doit supposer que $\delta^{(p')}_{q_1 q_2}$ est d'ordre maximum 1/2 en P ; ce qui est satisfait par :

$$\delta^{(p)}_{(q_1 q_2)} = \sqrt{d(q_1 q_2 \mid p')}.$$

En statistique classique, l'utilisation expérimentale du fait que $d(q_1 q_2 \mid p')$ « mesure » l'intervalle q_1, q_2 est illusoire pour les petites probabilités, car leur mesure par des fréquences sur des séries d'un nombre déterminé d'observations comporte une imprécision devant laquelle la valeur moyenne est négligeable.

c) Si l'on admet que la densité de probabilité $d^{q, q+\Delta q}_{p'}$ de la valeur p' du moment, déterminée par la présence dans un intervalle infiniment étroit, est un infiniment petit du premier ordre par rapport à cet intervalle, dont nous avons vu que la signification intuitive est qu'« il n'y a constatation effective possible d'un mouvement que sur un intervalle », cela entraîne que $d(q, q + \Delta q \mid p')$ est un infiniment petit du second ordre en Δq ; et si l'on conserve l'hypothèse naturelle que la distance est du premier ordre en Δq on en conclut que $d(q, q + \Delta q \mid p')$ est du second ordre en $\delta^{(p')}_{(q, q+\Delta q)}$, ce qui est satisfait par :

$$\delta^{(p')}_{(q_1 q_2)} = \sqrt{d(q_1 q_2 \mid p')}.$$

En conclusion, si le remplacement d'une « probabilité-mesure » par une « probabilité en correspondance bi-univoque avec une distance » paraît une généralisation mathématique susceptible de conduire à l'introduction de l'espace de Hilbert, il reste à trouver un postulat élémentaire entraînant la spécification convenable de cette correspondance bi-univoque ; cette voie est donc moins complètement réduite à l'essentiel que celle qui part du caractère aléatoire des disjonctions *a posteriori* ; elle semble, d'autre part, avoir une base méthodologique moins fondamentale que cette dernière.

II-B-3. Remarques complémentaires. — a) *Interdépendance de l'écart relatif quantique et d'un coefficient d'uniformité de la répartition.* — Reprenons les relations (Q) et (C) :

$$(Q) : P_{b_i|} = |(a_1|)(a_1|b_i) + (a_2|)(a_2|b_i)|^2$$

$$(C) : P_{|b_i} = |(a_1|)(a_1|b_i)|^2 + |(a_2|)(a_2|b_i)|^2$$

$$\frac{|P_{b_i|} - P_{|b_i}|}{P_{|b_i}} \leqslant \frac{2\sqrt{P_{a_1|b_i}P_{a_2|b_i}}}{P_{|b_i}};$$

qui s'écrit encore :

$$\left(\frac{P_{b_i|} - P_{|b_i}}{P_{|b_i}}\right)^2 \leqslant \left[\frac{P^2_{|b_i} - (P_{a_1|b_i} - P_{a_2|b_i})^2}{(P_{|b_i})^2}\right];$$

ou :

$$\left(\frac{P_{b_i|} - P_{|b_i}}{P_{|b_i}}\right)^2 + \left(\frac{P_{a_1|b_i} - P_{a_2|b_i}}{P_{|b_i}}\right)^2 \leqslant 1$$

le coefficient $\left|\frac{P_{a_1|b_i} - P_{a_2|b_i}}{P_{|b_i}}\right| = e_P$ s'annule dans le cas d'une répartition uniforme de la probabilité entre les couples a_1, b_i et a_2, b_i ; il est maximum et égal à 1 dans le cas de la certitude du couple a_1, b_i par exemple ; on peut considérer que la disjonction des caractères a_1, a_2 donne un résultat favorable quand elle permet d'attribuer à l'un des couples a_k. b_i une probabilité plus grande qu'à l'autre, parce que ce résultat précise mieux le couple vrai, s'il y en a un, qu'une répartition égale des chances entre les couples. Par exemple, si l'on reprend pour a_1 et a_2 les deux intervalles de l'axe des q en lesquels on a disjoint un intervalle A, b étant le moment conjugué p (à dp près), le coefficient e_P caractérise l'efficacité de la bipartition dans l'effort de localisation du corpuscule : si $e_P = 0$, on n'est pas plus renseigné après la bipartition qu'avant ; si $e_P = 1$, la bipartition a eu le résultat optimum ; si la ponctualisation consiste en un couplage strict, on peut appeler e_P : coefficient de ponctualisation.

D'autre part : $\left|\frac{P_{b_i|} - P_{|b_i}}{P_{|b_i}}\right|$ est l'écart relatif quantique : e_Q.

La règle de composition quantique équivaut donc à l'hypothèse :

$$e_Q^2 + e_P^2 \leqslant 1.$$

Elle exprime sous forme mathématique que la composition quantique s'éloigne d'autant moins de la composition classique que la disjonction de l'ensemble des valeurs du caractère antécédent est plus efficace pour le choix du couple le plus probable, c'est-à-dire pour une ponctualisation classique.

b) *Exemple de « pseudo-appositions » donnant avec la loi de composition classique, un écart ayant même maximum que l'écart quantique.* — Considérons une densité d'apposition à trois variables : $f(q', q'', p)$, dont deux variables de position q' et q'' figurant symétriquement, et une variable moment p.

Nous supposons, de plus, que q' et q'' sont toujours dans les mêmes intervalles.

La densité de probabilité de la valeur p du moment, quand q' et q'' sont simultanément dans l'intervalle A de l'axe des q est :

$$d_A(p) = \int_{q' \text{ dans A}} \int_{q'' \text{ dans A}} f(q', q'', p)dq'dq''$$

si l'on disjoint A en deux segments a_1 et a_2 cette densité pour la présence simultanée de q' et q'' dans a_1 est :

$$d_{a_1}(p) = \int_{q' \text{ dans } a_1} \int_{q'' \text{ dans } a_1} f(q', q'', p)dq'dq''$$

et dans l'autre a_2 :

$$d_{a_2}(p) = \int_{q' \text{ dans } a_2} \int_{q'' \text{ dans } a_2} f(q', q'', p)dq'dq''$$

or, si l'on suppose :

$$f(q', q'', p) = \varphi(q', p) . \varphi(q'', p),$$

on trouve :

$$d_A(p) = (\alpha_1 + \alpha_2)^2 ; \qquad d_{a_1}(p) = \alpha_1^2 ; \qquad d_{a_2}(p) = \alpha_2^2 ;$$

d'où :

$$[d_A(p) - (d_{a_1}(p) + d_{a_2}(p))] = 2\sqrt{d_{a_1}(p) . d_{a_2}(p)}$$

mais on peut trouver des fonctions $f(q', q'', p)$ telles que l'on aït :

$$[d_A(p) - (d_{a_1}(p) + d_{a_2}(p))] < 2\sqrt{d_{a_1}(p) . d_{a_2}(p)} \quad \text{(A)}$$

qui est la relation caractéristique de la composition quantique [1] ; (voir p. 481). Une fonction f, y conduisant, est, par exemple :

$$f = -\frac{1}{4A}(q' - q'')^2 + A.$$

La confusion, illégitime, des deux variables de position q' et q'' en une seule, q, dont on peut dire que l'apposition à p est une pseudo-apposition, entraîne entre les densités de p déterminées par la présence de q dans un intervalle donné une loi de composition en partie équiva-

(1) Avec la différence signalée plus bas.

lente à la composition quantique. Il demeure cependant une différence essentielle : c'est que pour nos pseudo-appositions on a toujours :

$$d_A(p) \geqslant d_{a_1}(p) + d_{a_2}(p)$$

ce qui n'est pas nécessaire en composition quantique, où, dans la relation caractéristique ci-dessus (A), le premier membre est remplacé par son module.

III. — Fondements du principe d'ondulisation et des relations d'incertitude de Heisenberg.

III-A. Quelques méthodes connues d'introduction. — Le principe d'ondulisation consiste à admettre qu'à la composante p_x de la quantité de mouvement d'un corpuscule, correspond l'opérateur : $-\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial x}$, ou plus généralement : $p = -\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial q}$. On ne donne en général de ce principe d'autre justification que le succès ultérieur des déductions [1] [2] [3] :

« Le développement ultérieur de la mécanique ondulatoire a montré que l'on obtient l'équation de propagation pour les ondes ψ à partir de la fonction hamiltonienne H par le procédé suivant : on remplace dans l'expression de H chacun des moments p_q par l'opérateur $-\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial q}$ » [1]; on en déduit, comme nous l'avons montré :

$$(Q_{qp}) \vdots (p \mid) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{\sqrt{h}} (q \mid).\exp - \frac{2\pi i}{h} pq.dq.$$

On peut aussi [4] poser (Q_{qp}) et en déduire :

$$p = -\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial q},$$

on évite ainsi les difficultés d'une théorie préalable des fonctions propres ; mais le caractère heuristique de la théorie demeure inchangé.

Une variante de cette méthode d'introduction [5] consiste à postuler, entre opérateurs, la relation :

$$p.q - q.p = -\frac{h}{2\pi i},$$

(1) L. DE BROGLIE. *Part. à spin*, 5.
(2) LONDON et BAUER. Ouvr. cité.
(3) PLATRIER. *Act. sc. et ind.*, Hermann, 1945, 984.
(4) TOLMAN. Ouvr. cité.
(5) DIRAC. *Id.*

dont l'origine est dans la mécanique des matrices de Heisenberg et dont on démontre l'équivalence aux énoncés précédents ; Dirac a souligné l'analogie de ces relations de commutation avec $[q_r, p_s] = \delta_{rs}$ les valeurs des crochets de Poisson en mécanique classique ; mais cette analogie ne semble pas être considérée en général comme une justification *a priori* suffisante du principe d'ondulisation.

Une voie nouvelle (¹) consiste à justifier d'abord la forme de l'équation d'évolution du ψ :

$$\left(\mathrm{H} - \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial t}\right)\psi = 0$$

dans le cas de l'observateur unique ; passant ensuite au problème du changement de repère dans l'espace de Minkowski, on écrit les conditions à satisfaire par l'équation d'évolution lors de ce changement ; on en déduit la forme nécessaire du H relativiste ; l'opérateur « énergie cinétique devant être de la forme :

$$\mathrm{K} = -\frac{h}{2\pi ic}\left(a_1\frac{\partial}{\partial x} + a_2\frac{\partial}{\partial y} + a_3\frac{\partial}{\partial z}\right)$$

on définit les composantes de la quantité de mouvement comme étant les opérateurs : $-\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial x}$, ... ; il s'agit donc d'une introduction dynamique, d'origine analogue à l'origine historique du principe en cause et non essentiellement probabiliste comme l'est le principe Q_{qp}. Elle est par ailleurs limitée à la dynamique relativiste.

Nous nous proposons d'expliciter le contenu statistique du principe d'ondulisation, afin de le lui donner pour fondement ; nous avons reconnu, en effet, la nature stochastique de la dépendance (Q_{qp}) entre $(p \mid)$ et $(q \mid)$; (Q_{qp}) étant lui-même un cas particulier de la composition quantique (Q) fondée directement sur le caractère problématique des disjonctions *a posteriori*.

Certaines conséquences du principe d'ondulisation sont très remarquables pour une théorie statistique : par exemple, on trouve (IV) que les dispersions des p et des q autour de leurs valeurs probables $\overline{p}$ et q sont liées par :

$$\sigma_p \cdot \sigma_q \geqslant \frac{h}{4\pi}$$

l'égalité ne se réalisant que si la répartition des q est gaussienne avec une phase convenable ; il est remarquable que les p sont alors, aussi, à répartition gaussienne ; pour qui porte son attention, d'une part, sur l'importance des relations d'incertitude de Heisenberg, d'autre part, sur le rôle fondamental de la loi de Gauss-Laplace en calcul des probabilités et en théorie de la mesure, ce privilège des répartitions gaus-

(¹) J.-L. Destouches *Princ.*, 725-729-797.

siennes ne peut être considéré comme un simple accident mathématique.

Nous démontrons effectivement dans ce qui suit, qu'il est possible de déterminer $(p \mid q)$, et par suite de spécifier la dépendance :

$$(p \mid \,) = \int_{-\infty}^{+\infty} (q \mid \,)(p \mid q)dq$$

sous la forme :

$$(p \mid \,) = \int_{-\infty}^{+\infty} (q \mid \,) \frac{1}{\sqrt{h}} \exp - \frac{2\pi i}{h} pqdq$$

et par suite de démontrer le principe d'ondulisation, en postulant :

« A un $|(q \mid \,)|^2$ gaussien doit pouvoir toujours correspondre, pour un choix convenable de la phase de $(q \mid \,)$, un $|(p \mid \,)|^2$ gaussien autour d'une valeur probable $\bar{p}$ indépendante de $\bar{q}$ et avec une dispersion σ' également indépendante de $\bar{q}$ », c'est-à-dire que les p et les q seront sans corrélation au sens de Pearson ; ce sera le postulat (G).

Nous verrons dans ce qui suit, que la constante h et les relations d'incertitude de Heisenberg sont introduites comme circonstances mathématiques nécessaires à la satisfaction du postulat (G) ; ce postulat, à lui seul, fonde donc, dans l'exposé statistique homogène que nous construisons : le principe d'ondulisation, l'introduction de h et les relations d'incertitude.

Dans la mécanique ondulatoire de M. L. de Broglie, dans sa forme primitive, h était introduit par la relation : $h\nu = m_0c^2$ qui donnait la fréquence de l'onde monochromatique associée au corpuscule en mouvement uniforme, par analogie avec la relation d'Einstein pour les photons. Par ailleurs, Heisenberg est parvenu à ses célèbres relations d'incertitude par une critique des procédés de repérage d'une position, utilisant cette relation d'Einstein ; dans l'exposé Dirac-Neumann-Tolman h est introduite en même temps que le principe d'ondulisation et avec le même arbitraire, et l'on déduit les relations d'incertitude qui participent ainsi du caractère artificiel des fondements ; ces diverses méthodes sont tout autant heuristiques dans la spécification des dépendances dans l'espace hilbertien que dans l'introduction de cet espace. Langevin avait suggéré, dans l'espoir d'obtenir un fondement élémentaire des relations d'incertitude [1], que leur origine pourrait être dans l'indiscernabilité des corpuscules de même espèce.

Etudiant cette suggestion, Mme Destouches-Février [2] établit d'abord que l'indiscernabilité entraîne l'impossibilité de la mesure simultanée des p et des q, sinon les corpuscules seraient à tout instant discernables par la position ; on ne peut donc avoir à la fois σ_p et σ_b

(1) LANGEVIN. *La relativité. Conclusion générale.* Act. sc. Hermann, nº 45.
(2) PAULETTE FÉVRIER. *Journ. de Physique*, **10**, 307.

arbitrairement voisins de zéro ; si donc on admet *a priori* que la région acceptable du premier quadrant : ($\sigma_p \geqslant 0$, $\sigma_q \geqslant 0$) est définie en posant : $\sigma_p . \sigma_q \geqslant \alpha \geqslant 0$, il est clair que l'on ne peut avoir $\alpha = 0$, sinon σ_p et σ_q pourraient ensemble tendre vers zéro ; α est donc non nul ; mais on n'échappe pas à l'hypothèse que la courbe limitant la région acceptable est une hyperbole équilatère ; on pourrait tout aussi bien interdire le voisinage de 0 par des postulats de forme toute différente des relations d'Heisenberg ; par exemple :

$$\sigma_p + \sigma_q \geqslant \varepsilon ; \qquad \sigma_p^2 + \sigma_q^2 \geqslant \varepsilon' \ldots, \text{etc.},$$

l'hypothèse d'indiscernabilité n'établit donc pas la « forme » des relations d'incertitude.

M. Destouches [1] introduit la constante h comme le principe d'ondulisation, par la considération des rotations dans l'espace-temps et leurs représentations linéaires ; c'est-à-dire par une méthode géométrique, non statistique [2] et proprement relativiste.

III-B-1. **Démonstration du principe d'ondulisation à partir de la composition quantique des probabilités et d'un postulat de sauvegarde des répartitions gaussiennes simultanées, sans corrélation, pour les p et pour les q.** — *a*) Nous avons démontré qu'à toute « densité complexe » de probabilité $(q\,|\,)$ correspond une « densité complexe » $(p\,|\,)$ par :

$$(Q') : (p\,|\,) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(p, q) . (q\,|\,) . dq.$$

$f(p, q) = (p\,|\,q)$ est la fonction inconnue à déterminer ; on pourra disposer dans $f(p, q)$ d'un facteur arbitraire de forme : $\exp . i\mathrm{B}(p)$ qui ne modifie pas la densité réelle $|\,(p\,|\,)\,|^2$.

Postulat (G) : à $\quad |\,(q\,|\,)\,|^2 = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp - \frac{(q-\overline{q})^2}{2\sigma^2}$,

doit pouvoir correspondre :

$$|\,(p\,|\,)\,|^2 = \frac{1}{\sigma'\sqrt{2\pi}} \exp - \frac{(p-\overline{p})^2}{2\sigma'^2} .$$

$\overline{p}$ et σ' étant indépendants de $\overline{q}$; et, réciproquement, à ce $|\,(p\,|\,)\,|^2$ le $|\,(q\,|\,)\,|^2$; on a donc :

$$(q\,|\,) = \frac{1}{\sqrt{\sigma\sqrt{2\pi}}} \exp - \frac{(q-\overline{q})^2}{4\sigma^2} . \exp . i\mathrm{F}(q)$$

[1] Destouches. Ouvr. cité.
[2] E. Cartan. *Théorie des spineurs*. Act. Sc. Hermann, 643-701.

et l'on se réserve de choisir convenablement $F(q)$; on peut aussi écrire, avec : $\sigma_1 = \sigma\sqrt{2}$:

$$(q\mid) = \sqrt{2}\sqrt{\sigma\sqrt{2\pi}}\,\frac{1}{\sigma_1\sqrt{2\pi}}\exp -\frac{(q-\bar{q})^2}{2\sigma_1^2}\,.\exp iF(q).$$

Etant donnée une fonction $A(q)$ nous désignerons par : $\mathcal{G}_{\sigma,\bar{q}}[A(q)]$ le résultat de l'application de la transformation de Gauss, de moyenne $\bar{q}$ et de dispersion σ à la fonction $A(q)$:

$$\mathcal{G}_{\sigma,\bar{q}}[A(q)] = \int_{-\infty}^{+\infty} A(q)\,\frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}}\exp -\frac{(q-\bar{q})^2}{2\sigma^2}\,dq$$

il vient alors :

$$|(p\mid)|^2 = (p\mid)(p\mid)^\times$$
$$= \sqrt{2}\sigma_1\sqrt{2\pi}.\left\{\mathcal{G}_{\sigma_1,\bar{q}}[f(pq).\exp iF(q)]\right\}.\left\{\mathcal{G}_{\sigma_1,\bar{q}}[f(pq).\exp -iF(q)]\right\}$$

ou, en posant : $f_1(pq) = f(pq).\exp iF(q)$:

$$(3,1):\quad |(p\mid)|^2 = \sqrt{2}\sigma_1\sqrt{2\pi}\left\{\mathcal{G}_{\sigma_1,\bar{q}}[f_1(pq)]\right\}.\left\{\mathcal{G}_{\sigma_1,\bar{q}}[f_1^\times(pq)]\right\}.$$

Nous utiliserons certaines propriétés des transformations de Gauss et de Fourier dont on trouvera un résumé en [1] [2].

Par exemple, si l'on désigne par $\mathcal{F}[A(q)]$ la transformée de Fourier d'une fonction $A(q)$:

$$\mathcal{F}[A(q)] = \int_{-\infty}^{+\infty}\exp -isq.A(q).dq = B(s)$$

on sait que :

$$\mathcal{G}_{(\sigma,\bar{q})}[A(q)] = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}\exp -\frac{\bar{q}^2}{2\sigma^2}\left\{\mathcal{F}\left[A(\sigma q).\exp -\frac{q^2}{2}\right]\right\}_{\text{pour } s=\frac{i\bar{q}}{\sigma}}.$$

Cette formule est énoncée en [1] pour une fonction $A(q)$ réelle ; mais si $A(q)$ est une fonction complexe de variable réelle, ce qui est le cas de $f_1(p, q)$ la formule s'applique séparément à sa partie réelle et à son coefficient de i ; elle est donc encore valable pour $f_1(p, q)$; en l'utilisant (3,1) devient :

$$(3,2):\left\{\begin{aligned} |(p\mid)|^2 = \sqrt{2}\sigma_1\sqrt{2\pi}&\left\{\frac{1}{2\pi}\exp -\frac{\bar{q}^2}{2\sigma_1^2}\mathcal{F}\left[f_1\exp -\frac{q^2}{2}\right]\right\}_{s=i\frac{\bar{q}}{\sigma_1}} \\ &.\left\{\frac{1}{2\pi}\exp -\frac{\bar{q}^2}{2\sigma_1^2}\mathcal{F}\left[f_1^\times\exp -\frac{q^2}{2}\right]\right\}_{s=i\frac{\bar{q}}{\sigma_1}}\end{aligned}\right.$$

où l'on doit remplacer, dans f_1, q par $\sigma_1 q$.

(1) TRICOMI. *Ann. Inst. H. Poincaré*, 1938, 142.
(2) PALEY et WIENER. *Amer. Soc. Math.*, coll. XIX, 1934.

Nous utiliserons alors le « théorème de la faltung » ([1]) ou « théorème de Parseval » ([2]). On pose pour les $A(q)$ réelles (1) ou complexes (2) : « faltung » (ou : « produit de composition ») de A_1 et A_2

$$A_1(\times)A_2 = \text{par définition} = \int_{-\infty}^{+\infty} A_1(\tau).A_2(q-\tau).d\tau = C(q).$$

Si A_1 et A_2 sont des densités de probabilités pour deux variables aléatoires x et y, $C(q)$ est la densité de probabilité pour leur somme : $q = x + y$. Le théorème envisagé s'énonce ainsi :

Si : $\mathcal{F}[A_1]$ et $\mathcal{F}[A_2]$ convergent absolument pour $s = s_0$, alors : $\mathcal{F}[A_1(\times)A_2]$ converge absolument et l'on a :

$$\mathcal{F}[A_1(\times)A_2] = \mathcal{F}[A_1].\mathcal{F}(A_2].$$

Or, dans la formule (3.2) : $A_1 = f_1(p, \sigma_1 q).\exp - \frac{q^2}{2}$ est une fonction de variable réelle ; $A_1 = A_1' + iA_1''$ et $A_2 = A_1^\times = A_1' - iA_1''$ et l'on a :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |A_1|\, dq = \int_{-\infty}^{+\infty} \left| f_1(p, \sigma_1 q).\exp - \frac{q^2}{2}\right|.dq$$
$$= \int_{-\infty}^{+\infty} f \exp\left[-\frac{q^2}{2} - i\varphi(p, \sigma_1 q)\right].dq$$

si : $$|f_1(p, q)|.\exp i\varphi(p, q) = f(p, q);$$

mais la fonction $\exp\left[-\frac{q^2}{2} - i\varphi(p, \sigma_1 q)\right]$ peut être considérée comme une densité complexe de probabilités puisque son module carré est gaussien ; elle dépend du paramètre p. La dernière intégrale écrite existe donc puisqu'elle doit être la $(p\,|\,)$ correspondante ; donc A est absolument intégrable et le théorème de Parseval s'applique, ce qui transforme (3,2) en :

$$(3,3) : \begin{cases} \mathcal{F}\left[f_1(p, \sigma_1 q).\exp - \frac{q^2}{2}(\times)f_1^\times(p, \sigma_1 q).\exp - \frac{q^2}{2}\right]_{\text{pour } s = \frac{i\bar{q}}{\sigma_1}} \\ \qquad = \frac{\sqrt{\pi}}{\sigma_1}\exp\frac{\frac{\bar{q}^2}{2}}{\sigma_1^2}\,|(p\,|\,)|^2 \end{cases}$$

b) Ici intervient le fait essentiel que $|(p\,|\,)|^2 = \frac{1}{\sigma'\sqrt{2\pi}}\exp - \frac{(p-\bar{p})^2}{2\sigma'^2}$ et que l'on a postulé que la valeur probable $\bar{p}$ ainsi que la dispersion σ' étaient indépendantes de $\bar{q}$; le seul terme en $\bar{q}$ du second membre de (3,3) est $\frac{\frac{\bar{q}^2}{2}}{\sigma_1^2}$; on en déduit qu'avant la substitution $s = \frac{i\bar{q}}{\sigma_1}$, (3,3) s'écrivait :

$$(3,4) : \begin{cases} \sigma_1\mathcal{F}\left[f_1(p, \sigma_1 q).\exp - \frac{q^2}{2}(\times)f_1^\times(p, \sigma_1 q).\exp - \frac{q^2}{2}\right] \\ \qquad = \sqrt{\pi}.\exp - s^2.\,|(p\,|\,)|^2 \end{cases}$$

Nous allons utiliser la formule d'inversion de Fourier ; si :

$$B(s) = \mathcal{F}[A(q)] = \int_{-\infty}^{+\infty} \exp - isq . A(q) . dq$$

alors : $$A(q) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp isq . B(s) . ds.$$

Pour pouvoir appliquer cette formule il suffit que $A(q)$ soit absolument intégrable (1) ; $A(q)$ est ici remplacé par la « faltung » du premier membre de (3,4) ; posons :

$F_1(p, q) = f_1(p, \sigma_1 q) . \exp - \frac{q^2}{2}$; la « faltung » devient : $F_1(\times)F_1^\times$;

or, si : $F_1 = A + iB$, la commutativité de la « faltung » entraîne :

$$A(\times)A + B(\times)B = F_1(\times)F_1^\times$$

et nous allons montrer que les deux termes de la somme sont absolument intégrables :

$$F_1(p, q) = f(p, q) . \exp - iF(q) . \exp - \frac{q^2}{2\alpha^2}$$

(en remplaçant $\sigma_1 q$ par q et à un facteur constant près) :

$$F_1(p, q) = | f(p, q) | . \exp - \frac{q^2}{2\alpha^2} . \exp i[\varphi(p, q) - F(q)]$$

d'où :

$$A = | f(p, q) | . \exp - \frac{q^2}{2\alpha^2} . \cos [\varphi(p, q) - F(q)];$$

d'autre part : $$| A(\times)A | \leqslant | A | (\times) | A | ;$$

or : $| A | = | f(p, q) | . | \cos(\varphi - F) | . \exp - \frac{q^2}{2\alpha^2} . \leqslant | f(p, q) | . \exp - \frac{q^2}{2\alpha^2}.$

On démontrerait comme précédemment que $| f(p, q) | . \exp - \frac{q^2}{2\alpha^2}$ est intégrable ; donc $| A |$ est intégrable ; donc $| A |$ est, à un facteur constant près, une densité réelle de probabilité, par suite $| A | (\times) | A |$ est aussi une telle densité, celle de la somme de deux variables aléatoires de densité commune $| A |$; donc $| A | (\times) | A |$ est intégrable ; or, elle est majorante pour $| A(\times)A |$, qui est donc aussi intégrable ; cela suffit

(1) P. Lévy. *Calcul des Prob.*

pour qu'on puisse appliquer la formule d'inversion de Fourier, ce qui conduit de (3,4) à :

$$(3,5):\quad \left\{ \begin{array}{l} \sigma_1 \left\{ f_1(p, \sigma_1 q).\exp - \frac{q^2}{2} (\times) f_1^{\times}(p, \sigma_1 q).\exp - \frac{q^2}{2} \right\} \\ \qquad = \frac{1}{2} \mid (p \mid) \mid^2 \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(iqs). \frac{1}{\frac{\sqrt{2}}{2}\sqrt{2\pi}} .\exp - \frac{s^2}{2.\frac{1}{2}} .ds \end{array} \right.$$

L'intégrale du second membre est la fonction caractéristique d'une gaussienne de moyenne nulle et de dispersion $\frac{\sqrt{2}}{2}$, son expression est connue, c'est :

$$\frac{1}{2} \mid (p \mid) \mid^2 .\exp - \frac{q^2}{4} ;$$

par ailleurs, le premier membre de (3,5) s'écrit :

$$\sigma_1 \int_{-\infty}^{+\infty} f_1(p, \sigma_1 \tau).\exp - \frac{\tau^2}{2} .f_1^{\times}[p, \sigma_1(q-\tau)].\exp - \frac{(q-\tau)^2}{2} .d\tau.$$

Posant : $\sigma_1 \tau = \left(\frac{Q}{2} + u\right)$, avec $\sigma_1 q = Q$ et reprenant : $\sigma_1 = \sigma\sqrt{2}$, il vient :

$$(3,6):\quad \left\{ \begin{array}{l} \int_{-\infty}^{+\infty} f_1\left(p, \frac{Q}{2} + u\right).f_1^{\times}\left(p, \frac{Q}{2} - u\right). \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp - \frac{u^2}{2\sigma^2} du \\ \qquad\qquad = \frac{1}{2\sigma\sqrt{2\pi}} \mid (p \mid) \mid^2 \end{array} \right.$$

posons :

$$A(Q) = f_1\left(p, \frac{Q}{2} + u\right).f_1^{\times}\left(p, \frac{Q}{2} - u\right);$$

d'après (3,6) : $\bar{A}(Q) = A(Q')$ pour toute répartition gaussienne des u autour de zéro, quelle que soit leur dispersion σ. Or, si σ tend vers zéro, on sait que $A(Q)$ tend vers $A(Q)$, pour $u = \bar{u} = 0$; d'où :

$$\left| f_1\left(p, \frac{Q}{2}\right) \right| = \left| f_1\left(p, \frac{Q'}{2}\right) \right|,$$ donc $\mid f_1(p, q) \mid$ est indépendant de q,

donc, à un facteur près, fonction de p seul, le terme intégral de (3,6) s'écrit :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \exp i\left[B\left(\frac{Q}{2} + u\right) - B\left(\frac{Q}{2} - u\right)\right] \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} .\exp - \frac{u^2}{2\sigma^2} du$$

qui doit être indépendant de Q. Si l'on suppose alors B analytique :

$$B\left(\frac{Q}{2} + u\right) = B\left(\frac{Q}{2}\right) + u.B'\left(\frac{Q}{2}\right) + \frac{u^2}{2} .B''\left(\frac{Q}{2}\right) + \ldots$$

$$\exp i\left[B\left(\frac{Q}{2} + u\right) - B\left(\frac{Q}{2} - u\right)\right] = \exp i\left[2uB'\left(\frac{Q}{2}\right) + \frac{2u^3}{3!} B'''\left(\frac{Q}{2}\right) + \ldots\right]$$

seule, la partie réelle de l'intégrant donne une intégrale de $-\infty$ à $+\infty$ non nulle ; cette partie réelle est :

$$\left[\frac{4u^2}{2} B'^2\left(\frac{Q}{2}\right) + u^4 C_4 + u^6 C_6 \ldots\right] \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp - \frac{u^2}{2\sigma^2} ;$$

son intégrale est :

$$2\sigma^2 B'^2\left(\frac{Q}{2}\right) + \sigma^4 C'_4 + \ldots$$

qui doit être indépendante de Q quel que soit σ ; d'où la condition nécessaire et évidemment suffisante :

$$B'\left(\frac{Q}{2}\right) = \text{constante ; ou B linéaire en } \frac{Q}{2}, \text{ donc linéaire en } q.$$

En définitive $f_1(p, q)$ doit être de la forme :

$$f_1(p, q) = \exp\left[a(p) + i[\beta(p) . q + \gamma(p)]\right].$$

Le premier membre de (3,6) s'écrit alors :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp 2a(p) . \exp\left(-\frac{u^2}{2\sigma^2} + 2iu\beta\right) . du$$
$$= \exp\left[2a(p) - 2\sigma^2\beta^2(p)\right] \int_{(L)} \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp - \frac{z^2}{2\sigma^2} . dz$$

avec : $z = u - i2\sigma^2\beta$, et (L) étant la droite : $z = i2\sigma^2\beta$.

L'intégrale le long de (L) étant égale à l'unité, il vient :

(3,7) : $$\exp\left[2a(p) - 2\sigma^2\beta^2(p)\right] = \frac{1}{2\sigma\sqrt{\pi}} \mid (p \mid) \mid^2.$$

c) On a donc, puisque $\mid (p \mid) \mid^2 = \frac{1}{\sigma'\sqrt{2\pi}} \exp - \frac{(p - \bar{p})^2}{2\sigma'^2}$, à satisfaire à l'identité en p :

$$2a(p) - 2\sigma^2\beta^2(p) \equiv - \frac{(p - \bar{p})^2}{2\sigma'^2} - \text{Log}\, 4\pi\sigma\sigma'$$

en dérivant trois fois cette identité par rapport à p on trouve :

$$2a'''(p) - 2\sigma^2(\beta^2)''' = 0 \text{ ; quel que soit } \sigma ;$$

donc a et β^2 sont, chacun, des polynômes du deuxième degré en p :

$$\beta(p) = mp + n \quad \text{et} \quad 2a(p) = rp^2 + sp + t$$

l'identité à satisfaire s'écrit :

$$(rp^2 + sp + t) - 2\sigma^2(m^2p^2 + 2mnp + n^2) + \frac{p^2 - 2p\bar{p} + \bar{p}^2}{2\sigma'^2} + \text{Log}\, 4\pi\sigma\sigma' \equiv 0.$$

(A) — termes en p^2 : $\frac{1}{2\sigma'^2} = 2\sigma^2 m^2 - r$; qui doit définir σ' quel que soit σ ; donc : $r \leqslant 0$.

(B) — termes en p : $s - 4\sigma^2 mn = \frac{p}{\sigma'^2}$; d'où par le résultat précédent :

$$\bar{p} = \frac{s - 4\sigma^2 mn}{2(2\sigma^2 m^2 - r)}.$$

(C) — termes indépendants de p : $t - 2\sigma^2 n^2 + \frac{\bar{p}^2}{2\sigma'^2} + \text{Log}\, 4\pi\sigma\sigma' = 0$, qui en utilisant les deux résultats précédents s'écrit :

$$(t - 2\sigma^2 n^2) 4(2\sigma^2 m^2 - r) + (s - 4\sigma^2 mn)^2 + 4(2\sigma^2 m^2 - r) . \text{Log}\, 4\pi\sigma\sigma' = 0$$

qui doit être vérifiée quel que soit σ.

Premièrement : supposons que $4\pi\sigma\sigma'$ ne se réduise pas, par rapport à σ, à une constante ;

alors, le terme indépendant de σ est : $s^2 - 4rt$; d'où : $s^2 = 4rt$; et, puisque $r \leqslant 0$, on a aussi $t \leqslant 0$; il reste à satisfaire à l'identité en σ :

$$8\sigma^2(m^2 t + n^2 r - smn) + (8\sigma^2 m^2 - 4r) . \text{Log}\, 4\pi\sigma\sigma' = 0$$

mais les relations : $s^2 = 4rt$, $r \leqslant 0$, $t \leqslant 0$, permettent d'écrire :

$$m^2 t + n^2 r - smn = -(m\sqrt{|t|} \pm n\sqrt{|r|})^2,$$

et l'identité devient :

$$-(m\sqrt{|t|} \pm n\sqrt{|r|})^2 + \frac{1}{4\sigma^2\sigma'^2} . \text{Log}\, 4\pi\sigma\sigma' = 0$$

d'où :

$$\text{Log}\, 4\pi\sigma\sigma' \geqslant 0, \; 4\pi\sigma\sigma' \geqslant 1, \text{ quel que soit } \sigma.$$

$\frac{1}{2\sigma'^2} \leqslant 8\pi\sigma^2$ et en utilisant $\frac{1}{2\sigma'^2} = 2\sigma^2 m^2 - r$:

$$2\sigma^2(m^2 - 4\pi) - r \leqslant 0, \text{ quel que soit } \sigma ;$$

or, il faudrait pour cela simultanément : $m^2 - 4\pi r \leqslant 0$ et $r \geqslant 0$; cette dernière condition étant contradictoire avec $r \leqslant 0$, trouvé au début, l'hypothèse faite au premièrement ci-dessus est à rejeter (l'hypothèse $r = 0$ étant également à rejeter ici car elle conduit par l'identité en σ examinée en ce premièrement à : $\text{Log}\, 4\pi\sigma\sigma' = -t =$ constante ; ce qui est contradictoire à l'hypothèse de ce premièrement).

« Donc $4\pi\sigma\sigma'$ est une constante h : $4\pi\sigma\sigma' = h$ ».

Deuxièmement : par suite (A) s'écrit : $\frac{8\pi^2}{h^2}\sigma^2 = 2\sigma^2 m^2 - r$, quel que soit σ ; d'où : $r = 0$ puis : $m = \pm \frac{2\pi}{h}$.

Dans (C) les termes indépendants de σ sont alors :

$$-4tr + s^2 - 4r\,\text{Log}\, h ;$$

qui se réduit à s^2, d'où : $s = 0$.

(B) donne alors : $\bar{p} = \mp \frac{h}{2\pi} n$.

Revenant à (C) les termes en σ^4 se réduisent et il reste les termes en σ^2 :

$$8\sigma^2 m^2 (t + \text{Log}\, h) : \quad \text{d'où :} \quad t = -\text{Log}\, h$$

en définitive :

$$f_1(p, q) = \frac{1}{\sqrt{h}} \cdot \exp \pm \frac{2\pi i}{h} pq \cdot \exp \mp \frac{2\pi i}{h} \bar{p} q ;$$

d'où :

$$(p \mid q) = f(p, q) = f_1(p, q) \cdot \exp - i\text{F}(q)$$
$$= \frac{1}{\sqrt{h}} \cdot \exp \pm \frac{2\pi i}{h} pq \cdot \exp \left[\mp \frac{2\pi i}{h} \bar{p} q - i\text{F}(q) \right].$$

On a vu que : $(p \mid \,) = \int_{-\infty}^{+\infty} (p \mid q)(q \mid \,) dq$, s'interprète comme l'application aux éléments de l'espace hilbertien des fonctions $(q \mid \,)$ à module carré sommable, d'un opérateur unitaire $(\mathfrak{T})$:

$$(p \mid \,) = (\mathfrak{T})(q \mid \,), \quad \text{avec :} \quad (\mathfrak{T})(\mathfrak{T})^\times = 1.$$

Si l'on postule alors l'existence d'un inverse pour $(\mathfrak{T})$, on aura :

$$(\mathfrak{T})^{-1} = (\mathfrak{T})^\times \text{ (1)} ;$$

la supposition d'existence d'un inverse équivalant à postuler la transformation réciproque des $(p \mid \,)$ en $(q \mid \,)$; donc :

$$(q \mid p) = \frac{1}{\sqrt{h}} \cdot \exp \mp \frac{2\pi i}{h} pq \cdot \exp \left[\pm \frac{2\pi i}{h} \bar{p} q + i\text{F}(q) \right]$$

Or, un raisonnement direct aurait donné, comme pour $(p \mid q)$:

$$(q \mid p) = \frac{1}{\sqrt{h}} \cdot \exp \mp \frac{2\pi i}{h} pq \cdot \exp \left[\pm \frac{2\pi i}{h} p \bar{q} - i\text{G}(p) \right]$$

on doit donc avoir :

$$\pm \frac{2\pi i}{h} \bar{p} q + i\text{F}(q) = \pm \frac{2\pi i}{h} \bar{q} p - i\text{G}(p)$$

d'où nécessairement :

$$i\text{F}(q) = \mp \frac{2\pi i}{h} \bar{p} q \quad \text{et} \quad i\text{G}(p) = \pm \frac{2\pi i}{h} \bar{q} p$$

Nous choisissons l'un des signes, ce qui nous donne :

$$(p \mid q) = \frac{1}{\sqrt{h}} \cdot \exp - \frac{2\pi i}{h} pq.$$

(1) Julia. Ouvr. cité, II, 108.

Qui est le résultat fondamental classique. — Et l'on a bien démontré en passant que la satisfaction du postulat (G) n'est possible qu'avec :

$$\sigma\sigma' = \frac{h}{4\pi}$$

ce qui introduit h en même temps qu'un cas particulier très important des relations d'incertitude de Heisenberg.

Nous avons rappelé (I-A-4) comment on déduit de :

$$(Q_{qp}) : (p \mid) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{\sqrt{h}} . (q \mid) . \exp - \frac{2\pi i}{h} pq dq$$

que la valeur probable de p s'écrit :

$$\bar{p} = \left[\psi, \frac{+h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial q} \psi\right] \text{(1)}$$

faisant ainsi apparaître que l'opérateur hermitien p, de l'espace hilbertien des $(p \mid)$ est transmué (2) en l'opérateur $\frac{+h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial q}$ de l'espace hilbertien des $(q \mid)$ par la transformation unitaire ($\mathfrak{T}$) ; c'est le principe d'ondulisation.

Comme, par ailleurs, le produit scalaire dans l'espace hilbertien :

$$\left[\psi, \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial q} \psi\right]$$

est réel, $\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial q}$ étant, comme p, un opérateur hermitique (3) ; on a :

$$\left[\psi, \frac{-h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial q} \psi\right] = \left[\psi, \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial q} \psi\right]^{\times} = \left[\psi, \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial q} \psi\right].$$

Il est donc indifférent de poser soit :

$$p = \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial q}$$

[ou de choisir le signe devant $\frac{2\pi i}{h}$ dans $(p \mid q)$], soit :

$$p = -\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial q}.$$

(1) Julia. Ouvr. cité, 2, 65.
(2) Bouligand. *Théor. des groupes,* Hermann.
(3) Julia. *Intr. math. aux th. quant.*, 2, 108.

Enfin, il sera utile de noter que les $(p \mid \,)$ et les $(q \mid \,)$ gaussiens correspondants sont :

$$(q \mid \,) = \frac{1}{\sqrt{\sigma\sqrt{2\pi}}} \cdot \exp - \frac{(q-\bar{q})^2}{4\sigma^2} \cdot \exp \frac{2\pi i}{h} \bar{p} q$$

$$(p \mid \,) = \frac{1}{\sqrt{\sigma'\sqrt{2\pi}}} \cdot \exp - \frac{(p-\bar{p})^2}{4\sigma'^2} \cdot \exp - \frac{2\pi i}{h} p \bar{q}$$

après suppression dans $(p \mid \,)$ du facteur : $\exp \frac{2\pi i}{h} \bar{p}\bar{q}$ et avec : $\sigma\sigma' = \frac{h}{4\pi}$.

III-B-2. Signification du postulat (G) de sauvegarde des gaussiennes simultanées pour les q et les p. — A) *Quelle était la position de la mécanique classique quant à la mesure des* p *et des* q ? — Elle supposait possible, à tout instant, la mesure simultanée des p et de s q, ces mesures constituant les conditions initiales ; la théorie et la pratique de ces mesures, par exemple en astronomie (¹), conduisaient à les construire à partir de tableaux de nombres, cette construction des valeurs probables supposant explicitement ou implicitement que la loi de probabilité de ces mesures était une loi de Laplace-Gauss.

Or la mécanique quantique nie la possibilité d'une mesure simultanée des p et des q d'un corpuscule, mais elle considère la donnée simultanée de leurs lois continues de probabilité : $|(p \mid \,)|^2$ et $|(q \mid \,)|^2$ liées par la dépendance stochastique nouvelle :

$$(Q) : (p \mid \,) = \int_{-\infty}^{+\infty} (p \mid q) \cdot (q \mid \,) \cdot dq.$$

Comme dans tous les cas où la théorie physique a été amenée à modifier ses postulats fondamentaux, une préoccupation inévitable est de sauvegarder, en tant que première approximation, les résultats déjà acquis. Il est donc conforme à cette méthode, une fois reconnue d'une façon ou d'une autre, la nécessité de la nouvelle dépendance stochastique (Q), de lui imposer la sauvegarde d'une possibilité de convenance éventuelle de la théorie classique de la mesure des conditions initiales, c'est-à-dire de postuler de :

(Postulat G) : « La dépendance stochastique quantique (Q) entre les q et les p conjugués, doit autoriser des répartitions simultanément du type de Laplace-Gauss et sans corrélation ».

D'après ce qui précède, ce postulat si naturel équivaut au principe purement heuristique d'ondulisation.

B) Il se trouve que le postulat (G) entraîne, comme circonstance mathématique nécessaire à sa satisfaction, la relation :

$$4\pi\sigma\sigma' = \text{constante} = h$$

(¹) Deltheil. *Erreurs et moind. carrés.*

il introduit donc, en même temps que le principe d'ondulisation, la constante fondamentale de Planck et la forme la plus simple des relations d'incertitude de Heisenberg ; il rend donc solidaires trois éléments essentiels des théories quantiques, en les liant de surcroît à l'un des éléments essentiels du calcul des probabilités et de la théorie de la mesure : la loi de Laplace-Gauss ; les vues que M. Pius Servien expose dans *Probabilités et Quanta* sur le caractère « instrumental » commun à h et aux gaussiennes, reçoivent de (G) et de ses conséquences, signification précise et vérification.

C) *Continuité « presque sûre » d'une fonction aléatoire* (1). — Soit $P(x, y)$ la probabilité que : $|t' - t| \leqslant y$, entraîne, pour la fonction aléatoire $X(t)$ la condition :

$$|X(t) - X(t')| \leqslant x$$

On dira que $X(t)$, supposée être à éléments indépendants, est « presque sûrement » continue si :

$$\lim_{x \to 0} \lim_{y \to 0} P(x, y) = 1$$

Alors, quelque petits que soient x et z on peut déterminer y de façon que :

$$P(x, y) > 1 - z$$

T_0 et T' étant deux valeurs données de t, si l'on divise l'intervalle T_0, T' en intervalles de longueur inférieure à y, $X(T') - X(T_0)$ apparaîtra comme une somme de termes, que l'on suppose être indépendants, dont le plus grand en module est $\leqslant x$, sauf dans des cas de probabilité $\leqslant z$; comme x et z sont arbitrairement petits, la différence $X(T') - X(T_0)$, si elle n'est pas nulle, doit dépendre d'une loi du type de Laplace-Gauss (théorème de Liapounoff généralisé (2) ; si l'on suppose que $X(T_0)$ est elle-même gaussienne, la fonction aléatoire $X(T)$ sera gaussienne quel que soit T. Or on sait qu'à partir des p et des q initiaux, la mécanique classique admettait leur variation continue en fonction du temps, cette continuité simultanée des $p(t)$ et des $q(t)$ étant nécessaire et suffisante pour l'existence d'une trajectoire ; l'existence de cette trajectoire faisait partie, au même titre que certaines disjonctions *a posteriori*, de la schématisation préalable du corpuscule ; il semble donc que le principe d'ondulisation, sous la forme probabiliste (G) que nous lui avons donnée sauvegarde également, autant que cela se peut pour des fonctions aléatoires du temps, l'existence de quasi-trajectoires.

(1) P. Lévy. *Add. des variables aléatoires*, 166.
(2) P. Lévy. *Add. des variables aléatoires*, 166.

III-B-3. Cas de plusieurs variables aléatoires. — a) *Cas de plusieurs variables commutantes.* — La probabilité élémentaire des valeurs x et y sera : $|(x, y|)|^2 dxdy$; la valeur probable d'un opérateur (A) étant :

$$\overline{A} = [\psi, (A)\psi] = \iint_{\text{plan des } x,y} (x, y\,|\,)^{\times}.(A)(x, y\,|\,)dxdy$$

si on l'applique à x on trouve :

$$\overline{x} = \iint x.\,|(x, y\,|\,)|^2.dxdy = \int_{-\infty}^{+\infty} x.dx \int_{-\infty}^{+\infty} |(x, y\,|\,)|^2 dy$$

x dépend donc stochastiquement, mais classiquement, de y.

b) *Cas d'un système dynamique* (x, p_x, y, p_y). — Si l'on postule qu'à :

$$|(x, y\,|\,)|^2 = \frac{1}{\sigma_1\sqrt{2\pi}}.\exp - \frac{(x-\overline{x})^2}{2\sigma_1^2}.\exp - \frac{(y-\overline{y})^2}{2\sigma_2^2}.\frac{1}{\sigma_2\sqrt{2\pi}}$$

doit pouvoir correspondre :

$$|(p_x, p_y\,|\,)|^2 = \frac{1}{\sigma'_1\sqrt{2\pi}}.\exp - \frac{(p_x-\overline{p_x})^2}{2\sigma'^2_1}.\frac{1}{\sigma'_2\sqrt{2\pi}}.\exp - \frac{(p_y-\overline{p_y})^2}{2\sigma'^2_2}$$

on trouve, comme dans le cas d'un seul couple, que la dépendance entre $(x, y\,|\,)$ et $(p_x, p_y\,|\,)$ doit être :

$$(p_x, p_y\,|\,) = \iint_{\text{plan des } xy.} \frac{1}{h}.\left[\exp - \frac{2\pi i}{h}(p_x x + p_y y)\right].(x, y\,|\,).dxdy$$

III.B-4. Propriété essentielle du centre de gravité en mécanique ondulatoire. — Dans son livre (¹) M. L. de Broglie recherche s'il est possible d'étendre au centre de gravité G(X, Y, Z) d'un système de corpuscules (x_i, y_i, z_i) le théorème de la quantité totale de mouvement ; pour cela, il montre qu'en définissant P_X, P_Y, P_Z comme étant les opérateurs :

$$\frac{-h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial X},\ \frac{-h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial Y},\ \frac{-h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial Z}$$

on est conduit à admettre que $\frac{\partial}{\partial X} = \sum_1^N \frac{\partial}{\partial x_i}$, donc que l'on a bien :

$$P_X = \sum_i p_{x_i}, \quad P_Y = \sum_i p_{y_i}, \quad P_Z = \sum_i p_{z_i}.$$

Il est intéressant de remarquer que l'on peut donner de ce résultat une démonstration probabiliste fondée sur le postulat (G) d'existence

(¹) L. DE BROGLIE. *Mécan. ond. des syst. de corp.*, 75, et L. DE BROGLIE et J.-L. DESTOUCHES. *C. R.*, 1935 (5 août).

possible de gaussiennes simultanées et classiquement indépendantes pour les x_i et les p_{x_i}.

En effet :

$$X = \sum_i \frac{m_i x_i}{M}, \quad Y = \sum_i \frac{m_i y_i}{M}, \quad Z = \sum_i \frac{m_i z_i}{M}$$

et :

$$P_X = \sum_i p_{x_i}, \quad P_Y = \sum_i p_{y_i}, \quad P_Z = \sum_i p_{z_i}$$

sont des variables aléatoires, « définies comme sommes d'autres variables aléatoires » ; si les x_i, p_{x_i} peuvent être simultanément gaussiens pour tout i, X et P_X sommes de variables gaussiennes seront simultanément gaussiens, et réciproquement s'ils sont simultanément gaussiens, les x_i, p_{x_i} le seront aussi puisque X et P_X sont sommes d'un nombre fini de ces quantités [1].

Le postulat de sauvegarde de gaussiennes simultanées pour les x_i, p_{xi} entraîne donc la même sauvegarde pour les X, P_X et réciproquement.

L'indépendance classique des x_i d'une part, et des p_{x_i} d'autre part, entraîne l'indépendance de leurs sommes respectives X et P_X.

La dépendance stochastique quantique de X, P_X, « si elle existe », devra donc satisfaire à (G) ; c'est-à-dire qu'elle entraînera :

$$P_X = \frac{-h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial X}.$$

IV. — Coefficient complexe de corrélation quantique.

I-A. Définition. — Nous partons de la définition classique du « coefficient de corrélation » de deux variables aléatoires :

$$R(A, B) = \frac{\overline{AB} - \overline{A}.\overline{B}}{\sigma_A \sigma_B}$$

si A et B sont des opérateurs hermitiens non commutants ce coefficient devient complexe et l'on a :

$$R(A, B) = \frac{\overline{[\delta A, \delta B]_+ + [\delta A, \delta B]}}{2\sigma_A \sigma_B} = \frac{\overline{\delta A . \delta B}}{\sigma_A . \sigma_B} = \frac{[\delta A . \psi, \delta B . \psi]}{\| \delta A . \psi \| . \| \delta B . \psi \|} = \frac{\overline{AB} - \overline{A}.\overline{B}}{\sigma_A . \sigma_B}$$

avec les notations :

$\delta A = A - \overline{A}$; $[\delta A, \delta B]_+ =$ anticommutateur de δA et $\delta B = \delta A . \delta B + \delta B . \delta A$

[1] P. Lévy. *Add. des variables aléatoires.*

cet anticommutateur étant réel en moyenne si A et B sont hermitiens.

$[\delta A, \delta B] =$ commutateur de δA et $\delta B = \delta A . \delta B - \delta B . \delta A = AB - BA = [A, B]$;

ce commutateur est imaginaire pur en moyenne si A et B sont hermitiens.

$[\delta A . \psi, \delta B . \psi] =$ produit scalaire des états $\delta A . \psi$ et $\delta B . \psi$
$\| \delta A . \psi \| =$ longueur du vecteur $\delta A . \psi$.

Ce coefficient R(A, B) que nous appellerons « coefficient quantique de corrélation » à cause des propriétés que nous allons établir se décompose en une partie réelle : $\frac{\overline{[\delta A, \delta B]_+}}{2\sigma_A \sigma_B}$ et une partie purement imaginaire : $\frac{\overline{[A, B]}}{2\sigma_A \sigma_B}$ or :

$$[\delta A, \delta B]_+ = \delta A . \delta B + \delta B . \delta A = (\delta A + \delta B)^2 - [(\delta A)^2 + (\delta B)^2]$$
$$= (A - \bar{A} + B - \bar{B})^2 - [(\delta A)^2 + (\delta B)^2] = [\delta(A + B)]^2 - [(\delta A)^2 + (\delta B)^2]$$

d'où : $$\overline{[\delta A, \delta B]_+} = \sigma^2_{A+B} - (\sigma^2_A + \sigma^2_B).$$

La partie réelle de R(A, B), à laquelle il se réduit dans un état où A et B commutent en moyenne est donc :

$$\mathcal{R}(A, B) = \frac{\sigma^2_{A+B} - (\sigma^2_A + \sigma^2_B)}{2\sigma_A \sigma_B}.$$

C'est le coefficient de corrélation classique dans la statistique des variables aléatoires commutantes [1] [2] ; l'annulation de cette partie réelle de R(A, B) exprime, comme en statistique classique, l'indépendance quadratique des variables A et B, c'est-à-dire :

$$\sigma^2_{A+B} = \sigma^2_A + \sigma^2_B.$$

Quant à la partie imaginaire de R(A, B), soit : $\frac{\overline{[A, B]}}{2\sigma_A \sigma_B}$, elle est de caractère essentiellement quantique puisqu'elle exprime le défaut de commutation des opérateurs.

IV-A-2. **Propriété caractéristique du coefficient de corrélation quantique d'assurer un certain minimum.** — Décomposons l'état $\frac{\delta B}{\sigma_B} \psi$ en sa

(1) TRAYNARD et RISSER. *Cours Borel*, I-4, 134, 139.
(2) FRÉCHET. *Cours Borel*, I-3 (1).

projection orthogonale sur l'état $\frac{\delta A}{\sigma_A}\psi$ et une composante orthogonale à $\frac{\delta A}{\sigma_A}\psi$; soit :

(4,1) $$\frac{\delta B}{\sigma_B}\psi = \lambda \frac{\delta A}{\sigma_A}\psi + \psi_1$$

avec : $$\left[\frac{\delta A}{\sigma_A}\psi', \psi_1\right] = 0$$

on déduit facilement de la définition de R(A, B), en multipliant scalairement les deux membres de (4,1) par $\frac{\delta A}{\sigma_A}\psi$, que l'on a :

(4,2) $$\frac{\delta B}{\sigma_B}\psi = R(A, B) . \frac{\delta A}{\sigma_A}\psi + \psi_1$$

on sait que le coefficient de corrélation de la statistique classique jouit de la propriété caractéristique suivante : B et A étant deux variables dépendantes stochastiquement à la manière classique, la quantité moyenne :

$$\overline{\left[\frac{B-\overline{B}}{\sigma_B} - k\frac{(A-\overline{A})}{\sigma_A}\right]^2}$$

est minimum quand k est égal au coefficient de corrélation ; or, en statistique quantique, d'après (4,2) :

$$\frac{B-\overline{B}}{\sigma_B}\psi - k\frac{(A-\overline{A})}{\sigma_A}\psi = [R(A, B) - k] . \left(\frac{A-\overline{A}}{\sigma_A}\psi\right) + \psi_1$$

ψ_1 et $\frac{A-\overline{A}}{\sigma_A}\psi$ étant orthogonaux ; d'où :

$$\left\|\left(\frac{B-\overline{B}}{\sigma_B} - k\frac{(A-\overline{A})}{\sigma_A}\right)\psi\right\|^2 \geqslant \|\psi_1\|^2$$

l'égalité ne se produisant que pour $k = R(A, B)$, qui fournit ainsi un minimum du premier membre ; par ailleurs :

$$\left\|\left(\frac{B-\overline{B}}{\sigma_B} - k\frac{A-\overline{A}}{\sigma_A}\right)\psi\right\|^2 = \left[\left(\frac{B-\overline{B}}{\sigma_B} - k\frac{A-\overline{A}}{\sigma_A}\right)\psi, \left(\frac{B-\overline{B}}{\sigma_B} - k\frac{A-\overline{A}}{\sigma_A}\right)\psi\right]$$
$$= \left[\psi, \left|\frac{B-\overline{B}}{\sigma_B} - k\frac{A-\overline{A}}{\sigma_A}\right|^2\psi\right] = \overline{\left|\frac{B-\overline{B}}{\sigma_B} - k\frac{A-\overline{A}}{\sigma_A}\right|^2}$$

cette dernière moyenne est donc minimum pour $k = R(A, B)$.

Cette propriété constitue la définition la plus intuitive de R(A, B) : « R(A, B) est la valeur du coefficient k telle qu'en remplaçant dans

l'état considéré ou plutôt pour la fonction d'onde considérée, $\frac{B-\overline{B}}{\sigma_B}$ par $k\frac{A-\overline{A}}{\sigma_A}$ l'erreur quadratique moyenne en module soit minimum ».

IV-A-3. Maximum du module du coefficient de corrélation quantique et relations d'incertitudes ; privilège des gaussiennes :

$$|R(A, B)|^2 = \frac{|[\delta A.\psi, \delta B.\psi]|^2}{\|\delta A.\psi\|^2 . \|\delta B.\psi\|^2}$$

ou, en posant : $\delta A.\psi = X$, et : $\delta B.\psi = Y$; (X et Y sont des états) :

$$|R(A, B)|^2 = \frac{|[X, Y]|^2}{\|X\|^2 . \|Y\|^2},$$

l'inégalité de Schwarz (1) permet d'écrire :

$$|[X, Y]|^2 \leqslant \|X\|^2 . \|Y\|^2$$

l'égalité n'étant possible que si : $Y = \lambda . X$, donc :

$$|R(A, B)| \leqslant 1 ; \quad \text{et si} \quad |R(A, B)| = 1,$$

alors :

$$\frac{\delta B}{\sigma_B}\psi = R(A, B) . \frac{\delta A}{\sigma_A} . \psi,$$

ceci est l'analogue de la propriété connue de statistique classique, que si le coefficient de corrélation est égal à 1, B est lié à A par une relation linéaire ; une différence essentielle étant la présence simultanée de l'état et des opérateurs dans la relation quantique ; par ailleurs :

$$|R(A, B)|^2 = \frac{\overline{[\delta A, \delta B]}_+^2}{4\sigma_A^2\sigma_B^2} + \frac{|\overline{[A, B]}|^2}{4\sigma_A^2\sigma_B^2}$$

on déduit donc de $|R(A, B)| \leqslant 1$ la relation fondamentale :

$$(4,3) \qquad \sigma_A . \sigma_B \geqslant \frac{1}{2}\sqrt{\overline{[\delta A, \delta B]}_+^2 + |\overline{[A, B]}|^2}$$

qui est la forme générale des relations d'incertitude.

a) On constate que (4,3) renforce la relation habituellement donnée (2) qui est :

$$(4,4) \qquad \sigma_A\sigma_B \geqslant \frac{1}{2}|\overline{[A, B]}| .$$

b) En particulier si $A = q$ et si $B = p = \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial q}$ on trouve : $AB - BA = \frac{-h}{2\pi i}$ d'où $\sigma_p\sigma_q \geqslant \frac{h}{4\pi}$, ce qui montre que la borne inférieure

(1) Julia. Ouvr. cité, **2**, 67.
(2) L. de Broglie. *Part. à spin*, 30.

trouvée au III-B pour les gaussiennes simultanées en p et q est le minimum absolu de $\sigma_p . \sigma_q$ dans tout état.

D'ailleurs (4,3) se réduit à (4,4) dans tout état où : $\overline{[\delta A, \delta B]_+} = 0$, c'est-à-dire dans tout état où δA et δB « anticommutent en moyenne » ; pour $A = q$ et $B = p = \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial q}$, on vérifie facilement que δp et δq anticommutent en moyenne quand l'état est gaussien à la fois pour les p et pour les q ; car on a alors :

$$[\delta A, \delta B]_+ = (q - \bar{q})(p - \bar{p}) + (p - \bar{p})(q - \bar{q}),$$

qui en utilisant : $pq - qp = \frac{h}{2\pi i}$ devient égal à :

$$\frac{h}{2\pi i} \left[2q \frac{\partial}{\partial q} + 1 \right] + 2\bar{p}\bar{q} - 2p\bar{q} - 2\bar{p}q$$

et comme :

$$\psi = k . \exp \left[\frac{-(q - \bar{q})^2}{4\sigma^2} + \frac{2\pi i}{h} \bar{p} . q \right],$$

on trouve : $\overline{[\delta A, \delta B]_+} = 0$

ce qui explique que, dans ces états, ce soit la borne donnée par (4,4) qui soit atteinte.

On sait que les gaussiennes doubles en q et en p sont les seuls états où cette borne inférieure absolue soit atteinte.

En effet, nous avons montré qu'elle ne peut être atteinte que si : $Y = \lambda X$; c'est-à-dire : $\delta B . \psi = \lambda . \delta A . \psi$; ce qui, avec ces opérateurs s'écrit :

$$\left(\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial q} - \bar{p} \right) \psi = \lambda (q - \bar{q}) \ \psi.$$

Il est aisé de montrer que λ doit être imaginaire pur et de le calculer ; on a d'abord :

$$[\delta B . \psi, \delta A . \psi] = \lambda \, \| \delta A . \psi \|^2 = \lambda . \sigma_q^2$$

par ailleurs :

$$2\mathcal{J}[\delta B . \psi, \delta A . \psi] = [\delta B . \psi, \delta A . \psi] - [\delta A . \psi, \delta B . \psi]$$
$$= [\delta A . \delta B . \psi, \psi] - [\delta B . \delta A . \psi, \psi] = [(\delta A . \delta B - \delta B . \delta A)\psi, \psi] = -\frac{h}{2\pi i}$$

d'où :

$$| \mathcal{J}[\delta B . \psi, \delta A . \psi] | = \frac{h}{4\pi} = \| \delta B . \psi \| . \| \delta A . \psi \| = | [\delta B . \psi, \delta A . \psi] |$$

ce qui entraîne :

$$[\delta B . \psi, \delta A . \psi] = \mathcal{J}[\delta B . \psi, \delta A . \psi] = -\frac{h}{4\pi i}$$

d'où $\lambda = -\frac{h}{4\pi i\sigma_q^2}$; les ψ convenables satisfont donc à l'équation différentielle : $\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial\psi}{\partial q} = \left[-\frac{h}{4\pi i\sigma_q^2}\cdot(q-\bar{q}) + \bar{p}\right].\psi$

$\frac{\partial\psi}{\partial q} = \left[-\frac{(q-\bar{q})}{2\sigma^2} + \frac{2\pi i}{h}\bar{p}\right].\psi$; d'où : $\psi = k.\exp\left[-\frac{(q-\bar{q})^2}{4\sigma^2} + \frac{2\pi i}{h}\bar{p}.q\right]$

cet état ψ correspond bien à la répartition probabiliste doublement gaussienne en p et en q.

IV-A-4. Annulation du coefficient quantique de corrélation. — $R(A.\ B) = 0$ pour : $[\delta A.\psi,\ \delta B\ \psi] = 0$; c'est-à-dire quand les états $\frac{(B-\bar{B})}{\sigma_B}.\psi$ et $\frac{(A-\bar{A})}{\sigma_A}.\psi$ sont orthogonaux ; d'après l'interprétation des parties réelle et imaginaire de $R(A, B)$, cela correspond à la commutation « en moyenne » de A et B, ce qui les rend analogues aux variables classiques dans l'état considéré, jointe à l'indépendance quadratique au sens classique, qui annule la partie réelle.

IV-B. **Corrélation et transitions.** — IV-B-1. — On sait [1] [2], que la méthode de perturbations de Dirac, ou l'hamiltonien perturbé est : $H = H_0 + V(t)$, conduit à interpréter, sous réserve de normalisation, les quantités :

$$\frac{4\pi^2}{h^2}\left|\int_0^t (V^0_{ji})_{(t)}\ dt\right|^2 = \frac{4\pi^2}{h^2}\ |\mathcal{V}_{ji}|^2$$

comme étant les probabilités « qu'une transition se produise de l'état ψ_i à l'état ψ_j sous l'action du potentiel $V(t)$ dont l'intégrale dans le temps est l'opérateur $\mathcal{V}$ » ; les $\mathcal{V}_{ji}$ étant les éléments de la matrice de $\mathcal{V}$ sur les fonctions propres ψ_i, ψ_j de l'hamiltonien non perturbé H_0 ; réciproquement, étant donné un opérateur quelconque A, de matrice A_{ji}, les $|A_{ji}|^2$ seront, à une normalisation près, les probabilités de transitions dues à un potentiel perturbateur dont l'intégrale dans le temps est A, « à condition que A puisse être considéré comme l'intégrale dans le temps d'un potentiel ». La considération de $R(A, B)$ permet des remarques intéressantes :

a) $\frac{\delta A}{\sigma_A}.\psi$ est un état normé puisque :

$$\left\|\frac{\delta A}{\sigma_A}\psi\right\|^2 = \left[\frac{\delta A}{\sigma_A}.\psi,\ \frac{\delta A}{\sigma_A}\psi\right] = \frac{\overline{\delta A^2}}{\sigma_A^2} = 1$$

(1) Dirac. *Princ.*, 193-198.
(2) L. de Broglie. *Nouv. théor. de la lumière*, **2**, 56.

et si ψ est un état propre ψ_i de l'hamiltonien non perturbé :

$$\frac{\delta A}{\sigma_A} \cdot \psi_i = \frac{1}{\sigma_A} [A\psi - \overline{A}\psi_i] = \sum_{j \neq i} \frac{A_{ji}}{\sigma_A} \psi_j$$

donc si A peut être interprété comme l'intégrale dans le temps d'un potentiel perturbateur, les $\frac{|A_{ji}|^2}{\sigma_A^2}$ sont les probabilités des transitions qui lui sont dues, à partir de l'état considéré ψ_i vers les autres états ψ_j, en admettant qu'il y ait certainement transition, puisque $i \neq j$; si B se prête à la même interprétation, on voit que :

a) *La corrélation maximum* : $|R(A, B)| = 1$, dans l'état ψ_i, équivaut à l'identité des effets des deux perturbations quant aux transitions ; une transition donnée ayant autant de chances d'être causée par l'une que par l'autre.

b) *La corrélation minimum* : $|R(A, B)| = 0$, entraîne que, s'il est certain que A causera une transition déterminée $i \to j$, on est assuré que cette transition est impossible sous l'action de B puisque alors : $\frac{\delta A}{\sigma_A} \psi_i = \psi_j$ et que $\frac{\delta B}{\sigma_B} \psi_i$ est orthogonal à $\frac{\delta A}{\sigma_A} \psi_i$.

En conclusion, la corrélation quantique paraît caractériser la similitude plus ou moins grande des effets perturbateurs des opérateurs considérés, « quand il peut y avoir de tels effets ».

L'interprétation des éléments non diagonaux d'une matrice, relative aux fonctions propres d'un opérateur hamiltonien, n'a plus de sens s'il est impossible de considérer l'opérateur auquel elle est relative comme l'intégrale dans le temps d'un potentiel perturbateur.

La notion de corrélation permet d'étendre cette signification « en établissant un lien entre opérateurs de signification physique quelconque ».

Si donc B n'est pas susceptible d'une interprétation comme ci-dessus, on pourra le supposer en corrélation maximum avec un opérateur A interprétable et par l'intermédiaire de celui-ci on pourra dire que :

« Les $\frac{|B_{ji}|^2}{\sigma_B^2}$ sont les probabilités des transitions de l'état ψ_i aux divers états ψ_j $(j \neq i)$, dues à un opérateur énergétique A en corrélation maximum avec B, quelle que soit la nature physique de B. »

IV-B-2. Indétermination du coefficient de corrélation quantique dans certains états et interprétation générale des éléments non diagonaux de matrices hermitiennes. — Le coefficient de corrélation quantique :

$$R(A, B) = \frac{[\delta A.\psi, \delta B.\psi]}{\|\delta A.\psi\| . \|\delta B.\psi\|}$$

est indéterminé dans tout état ψ qui est propre pour A, car alors : $\delta A\psi = 0$; nous allons montrer qu'il s'agit là d'une indétermination essentielle ; ce résultat apparaît *a priori* comme naturel si l'on considère qu'il ne peut y avoir corrélation qu'entre variables aléatoires, et, qu'en fait, dans un de ses états propres, A n'est plus aléatoire, mais déterminé.

Soit un état dans lequel deux valeurs seulement de A sont possibles : α et α' :

$$\Psi = c\psi_\alpha + c'\psi_{\alpha'} = c\psi + c'\psi', \qquad \text{avec :} \qquad |c|^2 + |c'|^2 = 1.$$

$R^\times(A, B) = \dfrac{\overline{BA} - \overline{A}.\overline{B}}{\sigma_A . \sigma_B}$, et nous nous proposons de rechercher si $R^\times(A, B)$ a une limite quand c' tend vers zéro, c'est-à-dire quand $\Psi \to \psi_\alpha$. On trouve :

$$\overline{A} = |c|^2\alpha + |c'|^2\alpha'$$

où, au premier ordre en $|c'|$, $\overline{A} = \alpha$.

$$\overline{B} = |c|^2[\psi, B\psi] + |c'|^2[\psi', B\psi'] + c^\times c'[\psi, B\psi'] + cc'^\times[\psi, B\psi']^\times$$

ou, au premier ordre en $|c'|$:

$$\overline{B} = [\psi, B\psi] + c^\times c'[\psi, B\psi'] + cc'^\times[\psi, B\psi']^\times$$

$$\overline{BA} = |c|^2\alpha[\psi, H\psi] + |c'|^2\alpha'[\psi', B\psi'] + \alpha' c^\times c'[\psi, H\psi'] + \alpha cc'^\times[\psi, B\psi']^\times$$

d'où, au premier ordre en $|c'|$:

$$\overline{BA} = \alpha[\psi, B\psi] + \alpha' c^\times c'[\psi, B\psi'] + cc'^\times\alpha[\psi, B\psi']^\times$$

d'où, au premier ordre en $|c'|$:

$$\overline{BA} - \overline{A}\overline{B} = c^\times c'(\alpha' - \alpha)[\psi, B\psi']$$

par ailleurs :

$$\sigma_A^2 = \overline{A^2} - \overline{A}^2 = |c|^2 . |c'|^2.(\alpha - \alpha')^2$$

enfin, quand $\Psi \to \psi_\alpha$, $\sigma_B \to (\sigma_B)_\alpha$ dispersion de B dans l'état ψ_α d'où :

$$R^\times(A, B) \to \exp i(\varphi' - \varphi)\ \varepsilon\ \frac{[\psi, B\psi']}{(\sigma_B)_\alpha} = \frac{B_{\alpha\alpha'}}{(\sigma_B)_\alpha} . \varepsilon . \exp i(\varphi' - \varphi)$$

avec : φ' = argument de c' ; φ = argument de c ; $\varepsilon = \pm 1$ suivant que $\alpha' - \alpha$ est positif ou négatif ; $B_{\alpha\alpha'}$ = élément non diagonal de la matrice de B sur les fonctions propres de A.

Cette limite dépend donc de l'état $\psi_{\alpha'}$ et pas seulement de l'état limite ψ_α ; elle n'est d'ailleurs définie qu'en module à cause du coeffi-

cient exp $i(\varphi' - \varphi)$ qui contient les arguments de c et de c' ; il y a donc bien indétermination essentielle de $R(A, B)$ dans l'état ψ_α.

Il est cependant intéressant de noter que les modules des éléments non diagonaux de la matrice d'un opérateur hermitien B sur les fonctions propres d'un opérateur hermitien A peuvent recevoir des calculs précédents une interprétation statistique, alors que l'interprétation par les probabilités de transitions, même après l'extension que nous lui avons donnée précédemment, n'a de sens que si A est un hamiltonien, et qu'il n'y a aucune autre interprétation pour la remplacer, s'il n'en est pas ainsi. Or, d'après ce que nous venons d'établir, on pourra dire que : « $\frac{1}{(\sigma_B)_\alpha} \mid B_{\alpha\alpha'} \mid$ est la limite du module du coefficient de corrélation quantique entre A et B, dans un état où seule existe l'alternative : valeur α ou valeur α' pour A, quand, dans cette alternative, la valeur α tend à devenir certaine ».

La notion de corrélation a une importance suffisamment établie pour considérer que c'est bien donner une signification à un symbole abstrait que de l'y rattacher.

V. — Recherche des densités de probabilité de forme permanente en l'absence de champ. Définition d'une étroitesse simultanée pour les distributions des p et des q.

V-A-1. **Définition et conditions de permanence.** — *Définition :* Une loi de probabilité complexe $(q, t \mid\ )$, variable avec le temps, sera dite permanente, si $\mid (q, t \mid\ ) \mid^2$ peut être à tout instant, ramenée à une même forme fixe, dite « Loi réduite », par un changement d'origine des q et un changement d'unité (1).

(5,1). Il faut donc que : $(q, t \mid\ ) = K(t) . \rho(aq + b) . \exp i\varphi(q, t)$ si : $u = aq + b$, la loi réduite est $\rho^2(u)$, et on trouve : $K^2 = a$; a et b étant des fonctions de t.

L'équation de Schrödinger en l'absence de champ est :

$$\frac{\partial^2 (q, t \mid\ )}{\partial q^2} = -\frac{4\pi i}{h} \frac{\partial (q, t \mid\ )}{\partial t}$$

par séparation des parties réelle et imaginaire et en posant :

$$\rho = \exp r \,; \qquad \varphi(q, t) = \varphi\left(\frac{u-b}{a}, t\right) = \Phi(u, t) \,; \qquad A = -\frac{2\pi}{h} \frac{1}{a^2}$$

(1) P. Lévy. *Calc. des Prob.*

elle conduit au système :

$$(5,2)\left\{\begin{aligned} &\frac{d^2r}{du^2}+\left(\frac{dr}{du}\right)^2=\left(\frac{\partial\Phi}{\partial u}\right)^2+[A'(u-b)-2Ab']\frac{\partial\Phi}{\partial u}-2A\frac{\partial\Phi}{\partial t}\\ &-\left(\frac{dr}{du}\right)=\frac{\dfrac{\partial^2\Phi}{\partial u^2}+\dfrac{1}{2}A'}{2\dfrac{\partial\Phi}{\partial u}+A'(u-b)-2Ab'}\end{aligned}\right.$$

(A' et b' sont les dérivées de A et b par rapport à t).

De la seconde équation du système on déduit :

$$\Phi(u,t)=R(u)+D(t).\int_{u_0}^{u}\exp-2r(u).du$$

avec :

$$R(u)=-\frac{A'}{4}u^2+\left(\frac{bA'}{2}+Ab'\right)u+c.$$

Nous postulerons alors que : « quel que soit t, Φ doit avoir une valeur probable finie », d'après son lien avec l'action (¹) ; or, à des constantes près, cette valeur probable est :

$$D(t).\int_{-\infty}^{+\infty}\exp 2r(u).du.\int_{u_0}^{u}\frac{du}{\exp.2r(u)}.$$

Il est donc d'abord nécessaire que :

$$D(t).\exp 2r(u).\int_{u_0}^{u}\frac{du}{\exp.2r(u)},$$

tende vers zéro quand u tend vers ∞.

Posons : $F(u)=\displaystyle\int_{u_0}^{u}\frac{du}{\exp.2r(u)}$; alors :

$$D(t).\exp 2r(u).\int_{u_0}^{u}\frac{du}{\exp.2r(u)}=\sqrt{\frac{-1}{\left(\frac{1}{F}\right)'}},$$

or, $F(u)$ tend vers ∞ de façon monotone quand u tend vers ∞, $1/F$ tend vers zéro de façon monotone, et donc $\left(\frac{1}{F}\right)'$ tend vers zéro et :

$D(t).\exp 2r(u).\displaystyle\int_{u_0}^{u}\frac{du}{\exp.2r(u)}$ tend vers l'infini, « sauf si $D(t)=0$ », qui est donc une condition nécessaire et évidemment suffisante pour que la valeur probable de l'action soit finie.

(¹) DIRAC. *Princ.*, 2ᵉ éd. anglaise.

Le système (5,2) devient alors :

$$(5,3)\left\{\begin{array}{l}\dfrac{d^2r}{du^2}+\left(\dfrac{dr}{du}\right)^2=mu^2+nu+k=\dfrac{2AA''-A'^2}{4}.u^2\\ \qquad -\left(bA''A+2A^2b''+2AA'b'-\dfrac{bA'^2}{2}\right)u-\left(\dfrac{bA'}{2}+Ab'\right)-2Ac'\\ \Phi(u,t)=R(u)=-\dfrac{A'}{4}.u^2+\left(\dfrac{bA'}{2}+Ab'\right)u+c\end{array}\right.$$

r devant être fonction de u seul, il faut écrire que m, n, k sont indépendants de t ; ce qui conduit par m à :

$$A=\frac{\gamma}{4}t^2+Et+\frac{E^2+m}{\gamma}\ (E,\gamma,m,\text{ étant des constantes}).$$

Supposons que la loi soit réduite à l'origine des temps : $(\overline{q})_{t=0}=0=\overline{u}$; or, d'après le théorème de Ehrenfest [1] : $(\overline{q})_t=-\dfrac{b}{a}=\overline{p}t$; par ailleurs la dispersion est donnée par :

$$\sigma^2_{(t)}=\int_{-\infty}^{+\infty}(q-\overline{q})^2.a\rho^2.dq=\frac{\frac{1}{2}}{a^2_{(t)}};\qquad \text{d'où :}\qquad a^2_{(t=0)}=1$$

ou :

$$A_{(t=0)}=-\frac{2\pi}{h}$$

d'où enfin :

$$(5,4):\qquad A=-\frac{2\pi}{h}l^2(\eta^2\theta^2+1).$$

avec :

$$m=l^2\mu^2,\qquad \eta=\frac{h\mu}{4\pi l},\qquad \theta=t-\frac{4\pi}{h\mu^2}E$$

(5,4) et (5,3) conduisent à : $n=0$, d'où, k étant une constante :

$$-k=\left(\frac{bA'}{2}+Ab'\right)^2+2Ac'=\frac{4\pi^2}{h^2}\frac{1}{a^2}\left(\overline{p}^2-\frac{h}{\pi}c'\right)$$

d'où :

$$c=\frac{kh}{4\pi\eta l^2}.\text{arc tg }\eta\theta+\frac{\pi}{h}\overline{p}^2\theta$$

la phase est alors entièrement déterminée :

$$\Phi=\frac{\pi}{h}\eta^2\theta\frac{(q+\overline{p}t)^2}{\eta^2\theta^2+1}-\frac{2\pi}{h}\overline{p}(q+\overline{p}t)+\frac{kh}{4\pi\eta l^2}\text{arc tg }\eta\theta+\frac{\pi}{h}\overline{p}^2\theta$$

on calcule alors la valeur probable de $\dfrac{\partial\Phi}{\partial t}$:

$$\overline{\frac{\partial\Phi}{\partial t}}=\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{\partial\Phi}{\partial t}.\rho^2(q,t).dq=-\frac{\pi}{h}\eta^2-\frac{\pi}{h}\overline{p}^2+\frac{2\pi}{h}\eta^2\frac{1}{\eta^2\theta^2+1}+\frac{kh}{4\pi l^2}\frac{1}{\eta^2\theta^2+1}$$

[1] PLATRIER. Ouv. cité.

si l'on veut pouvoir, comme on l'a déjà supposé, écrire entre la phase et l'action une relation de la forme :

$$i\Phi = -\frac{2\pi i}{h}\mathcal{A}$$

il faut que, au moins pour les valeurs probables, les caractères de l'action en l'absence de champ se retrouvent dans la phase ; nous postulerons donc que : « $\frac{\partial\Phi}{\partial t}$ doit avoir une valeur probable indépendante de t » ou, plus précisément :

$$\overline{\frac{\partial\Phi}{\partial t}} = \frac{\overline{p^2}}{2}$$

ce qui entraîne :

$$\frac{kh}{4\pi l^2} = -\frac{2\pi}{h}\eta^2, \quad \text{d'où :} \quad k = -\frac{8\pi^2 l^2}{h^2}\eta^2 = -\frac{\mu^2}{2}$$

$\overline{\frac{\partial\Phi}{\partial t}}$ se réduit alors à : $-\frac{2\pi}{h}\left(\frac{\bar{p}^2 + \eta^2}{2}\right)$.

On doit donc poser : $\bar{p}^2 + \eta^2 = \overline{p^2}$, d'où l'on déduit que η^2 est le carré de la dispersion de p :

$$\eta^2 = \sigma_p^2 \quad \text{d'où :} \quad l^2 = \left(\frac{h}{4\pi}\right)^2 \frac{\mu^2}{\sigma_p^2}$$

l'équation qui détermine r s'écrit alors :

$$r''(u) + r'^2(u) = \frac{\mu^2 l^2}{4}u^2 - \frac{\mu^2}{2} = \mu^2\left(\frac{l^2u^2}{4} - \frac{1}{2}\right)$$

ou, en posant :

$$lu = v \quad \text{et} \quad \frac{\mu^2}{l^2} = \mu'^2 :$$

$$r''(v) + r'^2(v) = \mu'^2\left(\frac{v^2}{4} - \frac{1}{2}\right);$$

ou puisque $\rho = \exp r$:

$$(5,5) : \ \rho''(v) = \mu'^2\left(\frac{v^2}{4} - \frac{1}{2}\right).\rho(v)$$

ρ étant une fonction réelle de carré sommable.

a) Si l'équation (5,5) a une solution de carré sommable $\rho(v)$ toutes les autres sont de la forme $K\rho(v)$, ce qui entraîne que si elle en a une de carré ayant pour intégrale 1, elle n'en a qu'une ; en effet, en posant $y = \rho Y$, on trouve « si $Y' \neq 0$ » :

$$y = C\rho\int_{u_0}^{u}\frac{dv}{\rho^2}.$$

On montre, comme pour la valeur probable de l'action, que cette solution ne peut être de carré sommable, d'où :

$$Y' = 0, \qquad Y = K \quad \text{et} \quad y = K\rho(v);$$

b) Pour $\mu' = 1$, on trouve :

$\rho^2 = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} . \exp - \frac{u^2}{2}$, qui est la gaussienne réduite.

c) (5,5) étant une équation différentielle linéaire sans points singuliers, posons :

$$\rho = f(v) . \exp - \mu' \frac{v^2}{4};$$

on trouve alors pour $f(v)$:

$$f'' - f'\mu' v + f \frac{\mu'(\mu' - 1)}{2} = 0$$ (équation différentielle linéaire sans points singuliers)

en cherchant $f(v)$ sous la forme d'une série entière :

$$f(v) = A_0 + A_1 v + \frac{A_2 v^2}{2} + \frac{A_3 v^3}{3!} + \dots$$

on trouve la loi de récurrence :

$$A_{n+2} = \frac{\mu'(2n + 1 - \mu')}{2} A_n$$

on en déduit que si $A_0 \neq 0$, ou $A_1 \neq 0$, comme cela est nécessaire si $f(v)$ n'est pas identiquement nul, la série finit par devenir majorante pour $\exp \frac{\mu' v^2}{4}$ donc $\rho = f(v) . \exp - \frac{\mu' v^2}{4}$ tend vers l'infini en même temps que v et ne peut être de carré sommable, « sauf si μ' est un entier impair : $\mu' = 2j + 1$ » ; il en est donc ainsi et $f(v)$ est un polynôme de degré j.

d) Si l'on considère la gaussienne :

$$g_j = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \frac{1}{\sqrt{\frac{1}{2j+1}}} . \exp - \frac{v^2}{2 . \frac{1}{2j+1}} = K . \exp - \mu' \frac{v^2}{2}$$

et les polynômes de Hermite-Tchebychef définis par :

$P_j^{(n)} = g_j^{(n)} / \sqrt{g_j}$; $g_j^{(n)}$ étant la $n^{\text{ième}}$ dérivée de g_j (1) ; on trouve pour les coefficients $\alpha^{(j)}$ de $P_j^{(j)}$ la relation de récurrence :

$$\alpha_{2k}^{(j)} = \alpha_{2k+1}^{(j-1)}(2k + 1) - \mu' \alpha_{2k-1}^{(j-1)}.$$

déduite de :

$$P_j^{(n)} = [P_j^{(n-1)}]' - \mu' v P_j^{(n-1)}$$

(1) Borel. *Traité des prob.*, I-1, 150.

il s'ensuit que si $f^{(j-1)}$ a des coefficients proportionnels à ceux de $P_{j-1}^{(j-1)}$ alors $f^{(j)}$ a des coefficients proportionnels à ceux de $P_j^{(j)}$; or on trouve :

$$f^{(0)} = KP_0^{(0)} ; \; f^{(1)} = K'P_1^{(1)} ; \quad \text{d'où en général :} \quad f^{(j)} = K''P_j^{(j)}$$

e) On vérifie que si C_j est choisi de telle sorte que :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} C_j . [P_j^{(j)}]^2 . \exp - \mu_j' \frac{v^2}{2} . dv = 1$$

la loi :

$$d_j = C_j . [P_j^{(j)}]^2 . \exp - \mu_j' \frac{v^2}{2} ,$$

est réduite, c'est-à-dire que : $\overline{v} = 0$, et $\overline{v^2} = 1$; or on passe des v aux u par un changement d'unité : $v = lu$, la loi ne peut donc rester réduite pour les u que si $l = 1$, donc $E = 0$ et par suite : $\mu_j = \mu_j' = 2j + 1$, et $u = v$; la dispersion des q au temps t est donc : $\sigma_{(t)}^2 = \sigma_p^2 t^2 + 1$ et comme $\sigma_0 = 1$, il vient :

$$\sigma_{(t)}^2 = \sigma_p^2 t^2 + \sigma_0^2$$

qui est le résultat classique, à savoir celui qui donne la dispersion de la somme q de deux variables aléatoires q_0 et pt, quadratiquement indépendantes.

Par ailleurs, $l^2 = 1$, joint à $\mu_j = 2j + 1$ conduit à : $\sigma_p = \frac{h}{4\pi}(2j + 1)$.

En conclusion : Les seules lois de probabilités permanentes en l'absence de champ sont celles qui ont pour réduites :

$$d_j = \frac{1}{j!(2j+1)^j} . \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sqrt{\frac{1}{2j+1}}} . [P_j^{(j)}]^2 . \exp - \frac{u^2}{2 . \frac{1}{2j+1}} = \frac{1}{j!(2j+1)^j} . \frac{[g_j^{(j)}]^2}{g_j}$$

où :

$$P_j^{(j)} = \frac{g_j^{(j)}}{g_j} ; \; g_j^{(j)} = \text{dérivée } j^{\text{ième}} \text{ de : } g_j = \exp - \frac{u^2}{2 . \frac{1}{2j+1}} .$$

Parmi ces lois la gaussienne est obtenue pour $j = 0$; elle fournit le minimum absolu de $\sigma_p\sigma_q = h/4\pi$; pour toute autre de ces lois d_j ce minimum est : $\sigma_p\sigma_q = \frac{h}{4\pi}(2j + 1)$; il est multiple impair du minimum absolu.

Remarquons que si l'on fait le changement de variable : $u = \frac{q}{\sigma\sqrt{2j+1}}$ on est conduit à la loi :

$$\delta(q) = \frac{\sigma^{2j}}{j!} . \frac{[g_{(q)}^{(j)}]^2}{g^{(q)}}$$

avec : $\overline{q} = 0$; $q^2 = \sigma^2(2j+1)$ les $\psi^{(j)}_{(q)}$ satisfont à l'équation différentielle, transformée de (5,5) :

$$(5,7) : \quad \left[\frac{q^2}{4\sigma^2} - \sigma^2 \frac{d^2}{dq^2}\right] . \mid \psi^{(j)}_{(q)} \mid = \frac{2j+1}{2} \mid \psi^{(j)}_{(q)} \mid .$$

V-B. **Définition d'une étroitesse simultanée des répartitions probabilitaires des p et des q, et d'un « opérateur d'étroitesse simultanée ».** — V-B-1. Représentation en p des répartitions permanentes. — Reprenant l'équation différentielle (5,7) de la représentation en q des répartitions permanentes, remplaçons l'opérateur $\frac{d}{dq}$ par l'opérateur $-\frac{2\pi i}{h} . p$ et désignons par σ_p la dispersion minimum des moments qui puisse correspondre à une dispersion σ_q des coordonnées : $\sigma_p = \frac{h}{4\pi\sigma_q}$; (5,7) devient :

$$(5,8) : \quad \left[\frac{q^2}{\sigma_q^2} + \frac{p^2}{\sigma_p^2}\right] . \mid \psi^{(j)}_{(q)} \mid = 2(2j+1) \mid \psi^{(j)}_{(q)} \mid .$$

Cette forme étant symétrique en $\frac{q}{\sigma_q}$ et $\frac{p}{\sigma_p}$ on en déduit que l'on passe de la représentation des modules des répartitions permanentes en fonction de q à leur représentation en fonction de p en remplaçant dans les premières la gaussienne :

$$g(q) = \exp - \frac{q^2}{2\sigma_q^2}, \text{ par la gaussienne : } g(p) = \exp - \frac{p^2}{2\sigma_p^2} .$$

Enfin, si l'on remplace dans (5,8) q par $q - \overline{q}$ et p par $p - \overline{p}$, l'opérateur : $\left[\frac{(q-\overline{q})^2}{a^2} + \frac{(p-\overline{p})^2}{b^2}\right]$ a pour fonctions propres :

$$\psi^{(j)}(q - \overline{q}) = \mathrm{K} \frac{g^{(j)}}{\sqrt{g}} . \exp \frac{2\pi i}{h} \overline{p} q$$

où g est la gaussienne : $\frac{1}{a\sqrt{2\pi}} . \exp - \frac{(q-\overline{q})^2}{2a^2}$ et $g^{(j)}$ sa $j^{\text{ième}}$ dérivée.

$\psi^{(j)}(q - \overline{q})$ correspond à la valeur propre $(2j+1)2$.

Les transformées quantiques de Fourier des $\psi^{(j)}(q - \overline{q})$:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi^{(j)}(q - \overline{q}) . \frac{1}{\sqrt{h}} . \exp - \frac{2\pi i}{h} pq . dq$$

sont justement les mêmes fonctions en $(p - \overline{p})$, soit :

$$\psi_{(j)}(p - \overline{p}) = \mathrm{K} \frac{g^{(j)}}{\sqrt{g}} . \exp - \frac{2\pi i}{h} \overline{p}\overline{q} . \exp \frac{2\pi i}{h} \overline{p}\, \overline{q}$$

avec :

$$g = \frac{1}{b\sqrt{2\pi}} \cdot \exp - \frac{(p - \bar{p})^2}{2b^2} \cdot$$

V-B-2. Les fonctions complexes de répartition permanente constituent une base orthonormale de l'espace hilbertien des fonctions a module carré sommable. — En effet, soit g une gaussienne de valeur probable $\bar{q}$ et de dispersion σ, et soit :

$$\psi^{(i)} = \frac{g^{(i)}}{\sqrt{g}} \cdot \exp - \frac{2\pi i}{h} \bar{p}\, q$$

on a :

$$\psi^{(i)} \cdot \psi^{\times(j)} = \frac{g^{(i)}\ g^{(j)}}{g} = \mathrm{P}^{(i)} \cdot \mathrm{P}^{(j)} \cdot g$$

où les P sont les polynômes de Hermite-Tchebychef ; d'où :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi^{(i)} \cdot \psi^{\times(j)} dq = 0, \quad \text{si} \quad i \neq j$$
$$\neq 0, \quad \text{si} \quad i = j$$

d'après les propriétés classiques des polynômes P [1]. On voit donc que, sous réserve de normalisation, les $\psi^{(i)}$ constituent bien un repère orthonormal pour l'espace des $(q \mid)$ à $|(q \mid)|^2$ sommable.

V-B-3. Définition d'une étroitesse simultanée pour les répartitions des p et des q. — Nous cherchons une fonction $z = f(\sigma_p, \sigma_q)$, telle que les conditions :

$$z < k, \quad \text{et} \quad \sigma_p \sigma_q \geqslant \frac{h}{4\pi}$$

entraînent simultanément : $\sigma_p < \alpha$, $\sigma_q < \beta$, c'est-à-dire la « limitation simultanée » des dispersions des q et des p. Il y a évidemment une infinité de solutions ; mais une des fonctions z les plus simples est :

$$z = \mathrm{A}^2\sigma_p^2 + \mathrm{B}^2\sigma_q^2.$$

Dans le plan des σ_p, σ_q, z reste constante le long d'ellipses homothétiques et concentriques, qui découpent dans la région permise $\sigma_p\sigma_q \geqslant \frac{h}{4\pi}$, limitée par une branche d'hyperbole équilatère (H), des domaines bornés pour lesquels on a bien simultanément : $\sigma_p < \alpha$, $\sigma_q < \beta$.

Le minimum d'une telle fonction z est atteint sur (H) et si l'on appelle a la valeur du σ_q minimum et $b = \frac{h}{4\pi a}$ on trouve aisément que z peut s'écrire :

$$z = \frac{\sigma_q^2}{a^2} + \frac{\sigma_p^2}{b^2}.$$

(1) Borel. Ouvr. cité.

Ces considérations conduisent à appliquer à tout état l'opérateur :

$$\mathcal{L}(\overline{q}, \overline{p}, a) = \left[\frac{(q-\overline{q})^2}{a^2} + \frac{(p-\overline{p})^2}{b^2}\right]$$

qui permettra de caractériser, en donnant ε, l'étroitesse simultanée des p et des q.

Or cet opérateur $\mathcal{L}(\overline{q}, \overline{p}, a)$ est à valeurs propres discontinues et égales à $2(2j+1)$, les fonctions propres correspondantes étant les densités complexes permanentes $\psi^{(j)}(q-\overline{q})$ ou leurs transformées de Fourier $\psi^{(j)}(p-\overline{p})$; « cette discontinuité ne laisse aucune ambiguïté à la notion d'étroitesse » ; est étroite, relativement à cet opérateur, la répartition correspondant à sa valeur propre minimum : $j=0$, d'où $2(2j+1)=2$.

Ces états « étroits » sont ceux pour lesquels :

$$(q\mid) = \sqrt{g(q-\overline{q})}\,.\exp\frac{2\pi i}{h}\overline{p}q$$

ou, exprimés en p :

$$(p\mid) = \sqrt{g(p-\overline{p})}\,.\exp -\frac{2\pi i}{h}p\overline{q}$$

les densités réelles correspondantes sont les gaussiennes de valeurs probables $\overline{q}$ et $\overline{p}$ et de dispersions a et $b = \frac{h}{4\pi a}$.

(*Remarque.* — Relation entre le problème des répartitions permanentes et celui de l'oscillateur harmonique : l'équation (5,7) est celle des états propres d'un oscillateur harmonique linéaire de masse 1 ; celle-ci s'écrit en effet [1] [2] :

$$\left[\frac{d^2}{dq^2} - \frac{q^2}{a^4} + \frac{2j+1}{a^2}\right].(q\mid) = 0\,;$$

il suffit pour l'identifier à (5,7) de poser $a^2 = 2\sigma^2$; les résultats de Schrödinger confirment ceux que nous avons obtenus en V-A-1 pour un problème tout à fait indépendant du sien mais conduisant en définitive à une équation de même forme).

V-C. **Raccordement de la mécanique quantique à la mécanique classique.** — V-C-1. Résumés des méthodes habituelles de raccordement. — a) *Relation entre l'équation de Schrödinger et l'équation de Jacobi.* — Dans une première méthode [3] [4] [5], on cherche la fonction d'onde ψ, solution de l'équation de Schrödinger :

$$\mathrm{H}\psi = \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial\psi}{\partial t} \qquad \text{sous la forme :} \qquad \psi = a(q)\,.\exp\frac{2\pi i}{h}(\mathrm{E}t+\varphi)$$

(1) Schrödinger. *Ann. der Physik*, LXXIX, 514.
(2) Dirac. *Princ.*, Traduct. 151.
(3) L. de Broglie. *Méc. ond. des syst.*, 32.
(4) F. Perrin. *Méc. stat. quant.*, 52.
(5) G. Juvet. *Mémorial des sc. math.* [83], 56.

avec les hypothèses suivantes, qui constituent « l'approximation de l'optique géométrique » :

E constant ; $a(q)$ très lentement variable par rapport aux variations de φ ; on développe alors φ suivant les puissances de h :

$$\varphi = \varphi_0 - \frac{h}{2\pi i}\varphi_1 \ldots \left(\frac{-h}{2\pi i}\right)^n \varphi_n + \ldots$$

on trouve que φ_0 doit satisfaire à l'équation :

(5,9) $$\sum_k \sum_l g^{kl} \frac{\partial \varphi_0}{\partial q_k} \cdot \frac{\partial \varphi_0}{\partial q_l} = 2[\mathrm{E} - \mathrm{U}(q)]$$

en posant : $2\mathrm{T} = \sum_k \sum_l g^{kl} \dot{q}_k \dot{q}_l$; et l'on considère l'espace de Rieman ayant pour ds^2 : $ds^2 = \sum_k \sum_l g^{kl} dq_k dq_l$; (5,9) est l'équation de Jacobi classique avec $\mathrm{S} = \varphi$, mais elle est aussi l'équation d'optique géométrique pour une onde φ se propageant dans cet espace de Rieman, que l'on obtient en généralisant à cet espace l'équation de propagation de l'espace euclidien :

$$\Delta^2 \psi = \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2},$$

qui devient ainsi :

$$\frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} = \frac{1}{\sqrt{g}} \sum_i \sum_k \frac{\partial}{\partial q_i} \left(\sqrt{g} \cdot g^{ik} \cdot \frac{\partial}{\partial q_k}\right) \psi$$

et qui dans les « conditions de l'optique géométrique » où :

$$\psi = a(q) . \exp 2\pi i (\nu t - \varphi) \quad \text{(ondes monochromatiques)}$$

donne pour φ :

(5,10) $$\sum_k \sum_l g^{kl} \frac{\partial \varphi}{\partial q_k} \frac{\partial \varphi}{\partial q_l} = \frac{\nu^2}{v^2}$$

le principe de Fermat définit les rayons de (5,10) par :

$$\delta \int_{\mathrm{A}}^{\mathrm{B}} \frac{ds}{v} = 0.$$

Le principe de Maupertuis donne les trajectoires de (5,9) par :

$$\delta \int_{\mathrm{A}}^{\mathrm{B}} \sqrt{\mathrm{E} - \mathrm{U}} . ds = 0.$$

On en conclut que les rayons de (5,10) sont les trajectoires de (5,9) à condition de poser :

$$2(\mathrm{E} - \mathrm{U}) = k^2 \frac{\nu^2}{v^2}.$$

En résumé, par cette première voie, pour h assez petit autorisant la réduction de φ à φ_0, et pour E constant ou ν constant, c'est-à-dire dans les états stationnaires, les trajectoires de ces états stationnaires sont les rayons de ces ondes monochromatiques ; il y a donc pour la comparaison entre le quantique et le classique double hypothèse : la petitesse de h et la nature de l'état.

On trouvera une variante de cette première méthode dans (1) :

$$\psi = a(q, t) . \exp - \frac{2\pi i}{h} S(q, t),$$

l'équation de Schrödinger étant :

$$H\left(q, \frac{-h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial q}\right)\psi = \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial \psi}{\partial t}$$

or : $$\frac{-h}{2\pi i} \frac{\partial \psi}{\partial q} = \left[\exp - \frac{2\pi i}{h} S(q, t)\right] . \left[\frac{\partial S}{\partial q} - \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial q}\right] a(q, t)$$

et : $$\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial \psi}{\partial t} = \left[\exp - \frac{2\pi i}{h} S(q, t)\right] . \left[-\frac{\partial S}{\partial t} + \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial t}\right] a(q, t)$$

l'équation de Schrödinger devient donc :

$$\left[-\frac{\partial S}{\partial t} + \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial t}\right] . a = H\left(q, \frac{\partial S}{\partial q} - \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial q}\right) . a,$$

on développe alors l'opérateur H suivant les puissances de $\frac{h}{2\pi}$ et on égale les parties réelles et imaginaires des deux membres, on trouve ainsi, venant des termes réels d'ordre zéro en h :

(5,11) $$-\frac{\partial S}{\partial t} = H\left(q, \frac{\partial S}{\partial q}\right);$$

qui est l'équation d'Hamilton-Jacobi et, venant des termes imaginaires d'ordre 1 en h :

(5,12) $$-\frac{\partial a}{\partial t} = \frac{H\left(q, \frac{\partial S}{\partial q}\right)}{\partial\left(\frac{\partial S}{\partial q}\right)} . \frac{\partial a}{\partial q},$$

si l'on suppose a constant, c'est-à-dire :

$$\frac{\partial a}{\partial t} . dt + \frac{\partial a}{\partial q} . dq = 0,$$

on déduit de (5,12) :

$$\frac{dq}{dt} = \frac{\partial H\left(q, \frac{\partial S}{\partial q}\right)}{\partial\left(\frac{\partial S}{\partial q}\right)} = \frac{\partial H(q, p)}{\partial p}$$

(1) Dirac. *Princ.*, traduct., 142.

qui définit les trajectoires le long desquelles a reste constant mais quelconque ; si $\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial a}{\partial q}$ est beaucoup plus petit que $a\,\frac{\partial S}{\partial q}$, c'est-à-dire si la variation de a n'est appréciable que dans un domaine d'espace dans lequel S varie d'un grand nombre de fois h, qui est l'approximation de l'optique géométrique, on pourra supposer que les deux équations (5,11) et (5,12) suffisent, tous les termes suivants étant négligeables et que $a=0$, sauf sur un groupe de trajectoires voisines satisfaisant aux équations canoniques.

b) *Théorème de Ehrenfest* (1) (2). — On cherche à montrer que les valeurs probables $\overline{q}$ et $\overline{p}$ évoluent classiquement, sans restriction ni sur h ni sur ψ ; on démontre effectivement que :

$$\dot{q}=\frac{\partial H}{\partial p} \qquad \text{et} \qquad \dot{p}=-\frac{\partial H}{\partial q} \ \text{(égalités entre opérateurs)} ;$$

la signification statistique de ces relations étant :

$$(5,13) \qquad \frac{d\overline{q}}{dt}=\overline{\frac{\partial H}{\partial p}} \qquad \text{et} \qquad \frac{d\overline{p}}{dt}=\overline{\frac{-\partial H}{\partial q}} ;$$

où $\overline{q}$ et $\overline{p}$ sont les valeurs probables.

Mais ces valeurs probables $\overline{q}$ et $\overline{p}$ « ne sont pas les variables dynamiques du corpuscule » et « il n'existe même pas de corpuscule fictif réglé par (5,13) » puisqu'en général :

$$\overline{\frac{\partial H(p,\, q,\, t)}{\partial p}} \neq \frac{\partial H(\overline{p},\, \overline{q},\, t)}{\partial \overline{p}} \qquad \text{et} \qquad \overline{\frac{\partial H(p,\, q,\, t)}{\partial q}} \neq \frac{\partial H(\overline{p},\, \overline{q},\, t)}{\partial \overline{q}} .$$

On peut donc penser que le lien ainsi créé entre le quantique et le classique est assez vague. On pourrait le préciser si l'on montrait que si h tend vers zéro, σ_p et σ_q tendent vers zéro « dans tout état » ; et en montrant ensuite que dans ces conditions, toute fonction H de ces variables tend vers la même fonction des valeurs probables $H(\overline{p}, \overline{q}, t)$; mais il est clair que supposer que h tend vers zéro n'entraîne pas que σ_p et σ_q y tendent simultanément.

c) *Probabilité de présence dans l'espace des phases* (3) (4). — On démontre que le temps relatif passé dans la région d'extension en phase $dp.dq$, sur les trajectoires quantifiées la traversant, est égal à $\frac{dp.dq}{h}$, ce qui respecte en le précisant le principe de l'équiprobabilité dans l'espace des phases. On doit donc prendre la probabilité élémen-

(1) DIRAC. *Princ.*, traduct.
(2) PLATRIER. Ouvr. cité.
(3) F. PERRIN. Ouvr. cité.
(4) BRILLOUIN. *Les statistiques quantiques.*

taire de présence dans l'espace des phases égale à $\frac{dp\,dq}{h}$; mais on ne voit pas nettement comment ce résultat est justifié pour un état quelconque, non stationnaire.

V-C-2. Notion d'« éléments de quasi-trajectoires » et rattachement d'un état quelconque à ces « éléments ». Valeur de $\sigma_p\sigma_q$ dans tout état. — Nous avons vu que l'opérateur :

$$\mathfrak{L}(\overline{q}, \overline{p}, a) = \left[\frac{(q-\overline{q})^2}{a^2} + \frac{(p-\overline{p})^2}{b^2}\right]$$

avec $ab = \frac{h}{4\pi}$, a pour fonctions propres :

$$\psi^{(j)}(q-\overline{q}) = \mathrm{K}\,\frac{g^{(j)}}{\sqrt{g}}\,.\exp\frac{2\pi i}{h}\,pq$$

où g est la gaussienne : $\frac{1}{a\sqrt{2\pi}}\,.\exp -\frac{(q-\overline{q})^2}{2a^2}$ et $g^{(j)}$ sa $j^{\text{ème}}$ dérivée, et que ces fonctions propres constituent une base orthonormale de l'espace hilbertien des fonctions à module carré sommable ; toute densité complexe $(q\mid\,)$ s'écrira donc :

$$(5,14)\quad (q\mid\,) = \sum_j a_j.\psi^{(j)}(q-\overline{q}) \quad \text{ou} \quad (p\mid\,) = \sum_j a_j.\psi^{(j)}(p-\overline{p})$$

avec les mêmes coefficients a_j, puisque les $\psi^{(j)}(p-\overline{p})$ sont les transformés par $(\mathfrak{T})$ des $\psi^{(j)}(q-\overline{q})$.

Nous avons montré (III-B-2) que les $\psi^{(0)}(q-\overline{q})$ ou $\psi^{(0)}(p-\overline{p})$ doivent être regardés comme privilégiés, en ceci, que le caractère simultanément gaussien des q et des p, dans ces états, permet de considérer comme sauvegardées, à la fois la théorie classique de la mesure des conditions initiales et la « presque-continuité » des variables aléatoires q et p ; nous nommerons ces répartitions complexes $\psi^{(0)}(q-\overline{q})$ ou $\psi^{(0)}(p-\overline{p})$ des « éléments de quasi-trajectoires ». L'importance de ces éléments, en sus de leur contenu intuitif que nous venons de rappeler, tient à ce que la supposition de leur existence équivaut au principe d'ondulisation (III-B-1 et III-B-2).

Les décompositions (5,14) permettent donc de définir la probabilité qu'un corpuscule, dans un état donné, soit trouvé appartenir à un « élément de quasi-trajectoire » déterminé par $\overline{p}$, $\overline{q}$, a ; $\left(\text{ou } b = \frac{h}{4\pi a}\right)$; cette probabilité est $|a_0|^2$.

Supposons d'abord que dans les décompositions (5,14) $\overline{q}$ et $\overline{p}$ sont

les valeurs probables de q et p dans l'état considéré ; la valeur probable de l'opérateur $\mathcal{L}(\bar{q}, \bar{p}, a)$ est :

$$\overline{\mathcal{L}(\bar{q}, \bar{p}, a)} = \frac{\overline{(q-\bar{q})^2}}{a^2} + \frac{\overline{(p-\bar{p})^2}}{b^2} = \frac{\sigma_q^2}{a^2} + \frac{\sigma_p^2}{b^2},$$

σ_p et σ_q étant les dispersions des p et des q dans l'état considéré. La valeur propre de $\mathcal{L}(\bar{q}, \bar{p}, a)$ dans l'état $\psi^{(j)}$ étant $2(2j+1)$, on trouve :

$$\overline{\mathcal{L}(\bar{q}, \bar{p}, a)} = \sum_{j=0}^{\infty} |a_j|^2 . (2j+1)2 = 2 + 4\sum_j j . |a_j|^2$$

donc :

$$\frac{\sigma_q^2}{a^2} + \frac{\sigma_p^2}{b^2} = 2 + 4\sum_j j\,|a_j|^2 \tag{5,15}$$

a étant quelconque, si l'on suppose que l'on a pris $a = \sigma_q$, il vient :

$$\frac{\sigma_p^2}{b^2} = 1 + 4\sum_j j\,|a_j|^2 ;$$

d'où : $\sigma_p \geqslant b$ et par suite $\sigma_p . \sigma_q \geqslant ab = \frac{h}{4\pi}$; plus précisément :

$$\frac{\sigma_p^2\sigma_q^2}{\left(\frac{h}{4\pi}\right)^2} = 1 + 4\sum_j j\,|a_j|^2,$$

l'égalité n'ayant lieu que si $|a_j| = 0$, pour $j \neq 0$, c'est-à-dire si l'état est doublement gaussien en p et en q ; on a là une « nouvelle démonstration du fait que les gaussiennes doubles assurent le minimum du produit $\sigma_p\sigma_q$ », *qui permet de préciser les relations d'incertitude en remplaçant l'inégalité habituelle par :*

$$\sigma_p\sigma_q = \frac{h}{4\pi} . \sqrt{1 + 4\sum j\,|a_j|^2}. \tag{5,16}$$

Supposons maintenant a et b quelconques ; h tendant vers zéro, nous supposerons que a et b tendent ensemble vers zéro ; nous supposerons de plus le second membre de (5,15) constant, l'état $(q\,|\,)$ étant donné par ses coefficients a_j [1] indépendamment des hypothèses que l'on peut faire sur h, avec la condition $\sum_j |a_j|^2 = 1$; cette dernière supposition vient de ce que la reconnaissance du caractère aléatoire des disjonctions *a posteriori* qui conduit aux dépendances hilber-

[1] Il suffit de supposer que l'étroitesse probable $\overline{\mathcal{L}(\bar{q}, \bar{p}, a)}$ est donnée.

tiennes comme (5,14), a priorité sur la fixation de h introduit par le postulat ultérieur de sauvegarde des gaussiennes doubles. Il suit alors de (5,15) que σ_p et σ_q doivent séparément tendre vers zéro.

On peut alors préciser comment le théorème de Ehrenfest donne, pour h tendant vers zéro, les équations de la mécanique « déterministe » classique : $\overline{\frac{\partial H(p, q, t)}{\partial p}}$, par exemple, tend vers $\frac{\partial H(\overline{p}, \overline{q}, t)}{\partial \overline{p}}$ dans tout état, puisqu'il s'agit de la valeur probable d'une fonction pour une répartition des variables à dispersions tendant vers zéro ; d'autre part, seules les valeurs probables $\overline{q}$ de q et $\overline{p}$ de p (à dq ou dp près) ont des probabilités asymptotiquement non nulles ; cela revient à dire que q et p tendent à être certainement égaux à leurs valeurs probables, qui évoluent classiquement, d'après V-C-1-b) complété par ce qui précède.

V-C-3. Réduction, quand h tend vers zéro, de la mécanique quantique a la mécanique « statistique » classique, par l'intermédiaire des « éléments de quasi-trajectoires ». — a) On trouve, les intégrales étant prises de $-\infty$ à $+\infty$ sur toutes les variables d'intégration :

$$\iint |a_0|^2 d\overline{q}d\overline{p} = h, \qquad \text{ou} \qquad \iint |a_0|^2 \frac{d\overline{q}d\overline{p}}{h} = 1 ;$$

en effet :

$$a_0 = \int (p\mid).\sqrt{g(p-\overline{p})}.\exp\frac{2\pi i}{h}p\overline{q}.\exp-\frac{2\pi i}{h}\overline{p}\overline{q}.dp$$

$$|a_0|^2 = \left\{\int (x\mid).\sqrt{g(x-\overline{p})}.\exp\frac{2\pi i}{h}x\overline{q}.dx\right\}$$
$$\left\{\int (y\mid)^\times.\sqrt{g(y-\overline{p})}.\exp-\frac{2\pi i}{h}y\overline{q}.dy\right\}$$

d'où :

$$\iint |a_0|^2.d\overline{q}d\overline{p} = \int (x\mid)dx\int (y\mid)^\times.\exp-\frac{(x-y)^2}{4b^2}dy$$
$$\underbrace{\int \exp-\frac{2\pi i}{h}\overline{q}(y-x)d\overline{q}}_{\text{I}}\underbrace{\int \exp-\frac{\left[p-\frac{x+y}{2}\right]^2}{2b^2}\frac{1}{b\sqrt{2\pi}}dp}_{\text{II}}$$

or, l'intégrale II $= 1$ et l'intégrale I $= h.\delta(y-x)$, d'où $\delta(y-x)$ est la fonction singulière de Dirac explicitée en intégrale de Dirichlet; d'où :

$$\int (y\mid)^\times.\exp-\frac{(y-x)^2}{4b^2}.\delta(y-x).dy = (x\mid)^\times$$

et donc, comme nous l'avons énoncé :

$$\int\int |a_0|^2 d\bar{q}d\bar{p} = h\int (x|\,)(x|\,)^\times dx = h.$$

b) La mécanique ondulatoire, même dans les cas purs, est une mécanique statistique, et pas seulement dans le cas des mélanges d'états, auquel on restreint d'habitude cette dernière dénomination, sans doute à cause des anomalies du calcul quantique des probabilités dans les cas purs, anomalies que nous avons analysées ; c'est donc à la mécanique statistique classique qu'il faut la comparer, tout autant qu'à la mécanique déterministe classique.

Il est naturel de faire l'hypothèse que la mécanique statistique classique s'applique aux valeurs probables $\bar{p}$ et $\bar{q}$; donc que la probabilité de présence de ces valeurs probables dans « leur » espace des phases est proportionnelle à l'extension en phase $d\bar{q}.d\bar{p}$; à chaque couple $\bar{q}$, $\bar{p}$ et à une dispersion donnée est lié un « élément de quasi-trajectoire » la relation :

$$\int\int |a_0|^2 \frac{d\bar{q}.d\bar{p}}{h} = 1$$

montre donc que les deux propositions :

« La densité des éléments de quasi-trajectoires, de dispersion donnée, dans l'espace des phases $\bar{q}$, $\bar{p}$ est $\frac{1}{h}$ » et : « Il est certain qu'un corpuscule, dans un état quelconque, sera trouvé appartenir à l'un de ces éléments »

sont équivalentes ; les éléments de quasi-trajectoires remplacent donc les trajectoires quantifiées utilisées dans la justification de la division de l'espace des phases en cellules ; mais il nous semble qu'ils permettent, par ce qui précède, une justification plus complète et mieux rattachée aux fondements que ne l'est celle rappelée en V-C-1-*c*).

Examinons maintenant l'hypothèse : h tend vers zéro.

a) La densité $\frac{1}{h}$ des éléments de quasi-trajectoires croît indéfiniment ; la supposition classique que tout couple $\bar{q}$, $\bar{p}$ de l'espace continu des phases est un tel élément, se trouve donc asymptotiquement vérifiée.

b) Il demeure certain que dans l'état donné, quel qu'il soit, le corpuscule sera trouvé appartenir à l'un de ces éléments.

c) Pour tous ces éléments : $ab = \sigma_p\sigma_q = \frac{h}{4\pi}$, qui tend vers zéro, ce qu'on supposera réalisé par la condition que a et b tendent simultanément vers zéro ; donc, seules les valeurs probables $\bar{q}$ et $\bar{p}$ ont des probabilités élémentaires asymptotiquement non nulles ; q et p tendent donc à être presque certainement égaux à leurs valeurs probables, dont nous avions déjà vu qu'elles évoluaient classiquement, et pour lesquelles

nous venons de montrer qu'il est légitime d'utiliser la mécanique statistique classique, dont le rattachement aux postulats quantiques est ainsi explicité.

V-C-4. Sur la nécessité de supposer que toute densité complexe de probabilité dépend explicitement de h, quand on veut examiner les conséquences de l'hypothèse que h tend vers zéro. Caractère irréductiblement non nul de h. — Supposons $(q\mid)$ donné, « indépendant de h » :

$$(p\mid)=\int_{-\infty}^{+\infty}(q\mid)\cdot\frac{1}{\sqrt{h}}\cdot\exp-\frac{2\pi i}{h}pq\,.dq$$

d'où :

$$\int_{p_1}^{p_2}\mid(p\mid)\mid^2.dp$$
$$=\int_{-\infty}^{+\infty}(q'\mid)dq'\int_{-\infty}^{+\infty}(q''\mid)^{\times}dq''\int_{p_1}^{p_2}\frac{1}{h}\,.\exp-\frac{2\pi i}{h}(q'-q'')p\,.dp$$

ou, en posant : $x=\frac{p}{h}$:

$$\int_{p_1}^{p_2}\mid(p\mid)\mid^2dp$$
$$=\int_{-\infty}^{+\infty}(q'\mid)dq'\int_{-\infty}^{+\infty}(q''\mid)^{\times}dq''\int_{\frac{p_1}{h}}^{\frac{p_2}{h}}\exp-2\pi i(q'-q'')x\,.dx$$

Supposons que h tende vers zéro :

a) Si p_1 et p_2 sont de signes contraires, l'ensemble des deux dernières intégrales, où $\left|\frac{p_1}{h}\right|$ et $\left|\frac{p_2}{h}\right|$ tendent vers l'infini s'écrit :

$$\int_{-\infty}^{+\infty}(q''\mid)^{\times}dq''.\delta(q'-q'')=(q'\mid)^{\times}$$

car $\int_{-\infty}^{+\infty}\exp-2\pi i(q'-q'')x\,.dx$ est la pseudo-fonction de Dirac légitimement réduite à un élément non isolable d'une intégrale de Dirichlet ; d'où :

$$\int_{p_1}^{p_2}\mid(p\mid)\mid^2dp=\int_{-\infty}^{+\infty}\mid(q'\mid)\mid^2dq'=1.$$

b) Si p_2 et p_1 sont de même signe, par exemple tous deux positifs :

$$\int_{p_1}^{p_2}\mid(p\mid)\mid^2dp=0.$$

Donc la dépendance stochastique quantique des q et des p n'est compatible, quand h tend vers zéro, qu'avec la seule valeur pos-

sible $p = 0$, « si $(q \mid)$ est indépendant de h », puisque la probabilité de présence de p dans tout intervalle comprenant zéro est égale à 1 et nulle pour tout intervalle qui ne le comprend pas ; ce résultat est évidemment inacceptable car il fait jouer à l'origine des p un rôle privilégié anormal ; le calcul ci-dessus peut sembler schématique car il pose des questions délicates de limites ; nous les avons reprises dans le détail en suivant les raisonnements de M. P. Lévy [1]. On vérifie d'ailleurs ce résultat dans le cas particulier des gaussiennes ; à une gaussienne en q de phase $2\pi i \lambda q$, les postulats quantiques font correspondre une gaussienne en p de valeur probable : $\overline{p} = \lambda h$; or, quel que soit h, pourvu qu'il ne soit pas nul, on peut choisir λ pour que $\overline{p}$ ait une valeur quelconque ; mais si l'on suppose λ fixé et h tendant vers zéro, alors $\overline{p}$ tend vers zéro.

Mais le postulat d'existence des gaussiennes simultanées pour les p et pour les q, ou éléments de quasi-trajectoires, « qui a introduit h » intéressait de façon manifestement symétrique le couple p, q ; on peut considérer que les résultats ci-dessus montrent qu'il est illégitime de rompre cette solidarité en fixant à l'avance l'une de ces répartitions complexes, si l'on ne fixe en même temps $h \neq 0$; c'est-à-dire qu'ils viennent souligner à nouveau le caractère essentiellement non nul de la constante h. C'est en repérant tout état par rapport aux quasi-trajectoires, dont la sauvegarde a introduit h, que l'on peut espérer examiner clairement les conséquences de : h tend vers zéro ; c'est ce que nous avons fait en V-C-3.

V-C-5. Effet de l'hypothèse : h tend vers zéro, sur l'écart entre le calcul des probabilités quantique et le calcul classique. — a) *Cas d'un état* $\psi^{(j)}(q - \overline{q}) = (q \mid)^{(j)}$. — Disjoignons l'intervalle de $-\infty$ à $+\infty$ pour les q en deux intervalles $-\infty$, q', et q', $+\infty$ et calculons $(p \mid)_1^{(j)}$ et $(p \mid)_2^{(j)}$ qui sont les densités de probabilité des séquences : « q dans le premier (ou le second) intervalle, puis p » :

$$(p \mid)_1^{(j)} . \exp \frac{2\pi i}{h} (p - \overline{p})\overline{q}$$
$$= \int_{-\infty}^{q'} \frac{a_j}{\sqrt{j!}} \cdot \frac{g_{(j)}(q - \overline{q})}{\sqrt{g}} \cdot \frac{1}{\sqrt{h}} . \exp - \frac{2\pi i}{h} (p - \overline{p})(q - \overline{q}) . dq$$

(la modification apportée à la phase de $(p \mid)_1^{(j)}$ pour la commodité du calcul est sans importance, car seul nous intéressera plus loin le module de $(p \mid)_1^{(j)}$).

(1) P. Lévy. *Calcul des prob.*, 163.

Nous avons : $ab = \frac{h}{4\pi}$ et pour faire tendre h vers zéro en respectant le rôle symétrique que doivent jouer dans cette hypothèse les p et les q, nous supposerons que a et b sont tous les deux de l'ordre de $\sqrt{h}$; posons alors :

$$\frac{p-\overline{p}}{b} = y ; \qquad \frac{q-\overline{q}}{a} = x ; \qquad \text{d'où :} \qquad \frac{d^j}{dq^j} = \frac{1}{a^j}\frac{d^j}{dx^j}$$

à un facteur constant près on trouve :

$$|(p|)_1^{(j)}| = \left| \int_{-\infty}^{\frac{q'-\overline{q}}{a}} \frac{g^{(j)}(x)}{\sqrt{g(x)}} .\exp - \frac{iyx}{2} \cdot \frac{dx}{\sqrt{a}\sqrt{4\pi}} \right| \left(\text{avec : } g(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} .\exp - \frac{x^2}{2}\right)$$

et, d'autre part :

$$|(p|)_2^{(j)}| = \left| \int_{\frac{q'-\overline{q}}{a}}^{\infty} idem \right|$$

Calculons l'écart relatif d'uniformité (II-B-3) :

$$\left| \frac{|(p|)_1^{(j)}|^2 - |(p|)_2^{(j)}|^2}{|(p|)_1^{(j)}|^2 + |(p|)_2^{(j)}|^2} \right|,$$

cet écart reste le même si l'on supprime dans le numérateur et le dénominateur le facteur $\frac{1}{a}$ qu'ils contiennent ; cela revient à y remplacer $|(p|)_1^{(j)}|$ par l'expression :

$$|\sqrt{4\pi a}(p|)_1^{(j)}| = \left| \int_{-\infty}^{\frac{q'-\overline{q}}{a}} \frac{g^{(j)}(x)}{\sqrt{g(x)}} .\exp - \frac{iyx}{2} .dx \right|$$

(à un facteur constant près).

Si a tend vers zéro, le second membre dépend du signe de $q' - \overline{q}$; si $q' - \overline{q} > 0$, ce second membre tend vers :

$$\left| \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{g^{(j)}(x)}{\sqrt{g(x)}} .\exp - \frac{iyx}{2} .dx \right|,$$

qui est le module de la transformée de Fourier de la fonction $\frac{g^{(j)}(x)}{\sqrt{g(x)}}$; cette transformée existe puisque la fonction que l'on transforme est de module carré sommable.

Si $q' - \overline{q} < 0$, cette limite est nulle, la borne supérieure d'intégration tendant vers $-\infty$.

Donc de $\sqrt{a}.(p\mid)_1^j$ et $\sqrt{a}.(p\mid)_2^j$ l'un tend vers une limite non nulle, l'autre vers zéro ; on en déduit que l'écart d'uniformité tend vers 1, donc que l'écart relatif quantique tend vers zéro (II-B-3-*a*).

b) *Cas d'un état déterminé par les coefficients* a_j *de son développement sur le système orthonormal des* $\psi^j(q-\overline{q})$:

$$(q\mid) = \sum_j a_j . \psi^{(j)}(q-\overline{q}), \qquad \text{d'où :} \qquad (p\mid)_1 = \sum_j a_j (p\mid)_1^{(j)}$$

dans l'expression de l'écart d'uniformité tous les $(p\mid)_1^{(j)}$ contiennent en facteur $\frac{1}{\sqrt{4\pi a}}$; ce qu'on vient de démontrer pour les fonctions $\sqrt{4\pi a}.(p\mid)_1^{(j)}$ entraîne les mêmes conclusions pour $(p\mid)_1$ et $(p\mid)_2$, savoir : l'un a une limite nulle, l'autre une limite non nulle ; l'écart d'uniformité tend encore vers 1 et l'écart relatif quantique vers zéro.

La loi statistique de composition des probabilités quantiques paraît donc tendre vers la loi classique ; mais à vrai dire il n'y a pas retour véritable au calcul classique ; lorsque h tend vers zéro, des deux probabilités à composer $P(a_1\mid p, dp)$ et $P(a_2\mid p, dp)$ l'une tend vers zéro ; il n'y a plus à proprement parler composition ; le triangle de côtés :

$$\sqrt{P(a_1\mid p, dp)}, \qquad \sqrt{P(a_2\mid p, dp)}, \qquad \sqrt{P(p, dp\mid)}$$

demeure réalisé, mais l'un de ses côtés tend vers zéro.

Il était prévisible que l'hypothèse que h tend vers zéro ne pouvait apporter de modification aux interférences de probabilités ; en effet la critique des jugements disjonctifs *a posteriori* qui fonde ces interférences a priorité sur le postulat de sauvegarde des gaussiennes simultanées et classiquement indépendantes pour les q et les p qui ne fait que spécifier la dépendance stochastique complexe introduite par le premier ; une hypothèse portant sur h, introduit par le second, ne peut entraîner négation du premier.

On trouve ici la traduction mathématique du fait physique que la discontinuité quantique, introduite il y a tantôt un demi-siècle par Planck, n'enveloppe pas, mais est au contraire enveloppée, par la notion d'onde matérielle de L. de Broglie. L'ordre historique est inverse de l'ordre mathématique.

VI. — Conclusion : schéma d'un exposé probabiliste des fondements de la mécanique quantique.

VI-A. Caractère aléatoire des jugements disjonctifs « a posteriori ». Postulat (Q). Espace hilbertien. — *a*) On abandonne le caractère alternatif strict de l'attribution de l'une des deux valeurs a_1, a_2 (ou ensemble de valeurs) du caractère antécédent a au caractère conséquent b_i, quand cette attribution n'est faite qu'*a posteriori*, et sans critère objectif, donc au hasard.

On rend ainsi problématique, du point de vue classique, la nature corpusculaire de certains couplages ; il devient naturel de définir alors le « poids corpusculaire » de ces couplages ; ce poids est une variable aléatoire de valeurs possibles 0, 1, 2, de valeur probable 1, et de dispersion $\sigma = \sqrt{P_{a_1|}^{|b_i} \cdot P_{a_2|}^{|b_i}}$, où les $P_{a_k|}^{|bi}$ sont les probabilités de ces attributions données par le principe de Bayes.

Il en résulte le caractère « approché » de la nature corpusculaire de ces couples, dont l'imprécision est reportée sur l'espérance mathématique du caractère conséquent b_i par le postulat suivant :

b) Postulat (Q) : il s'énonce :

L'écart relatif quantique, entre probabilité totale quantique $P_{b_i|}$ et probabilité totale classique $P_{|b_i} = P_{a_1|b_i} + P_{a_2|b_i}$ est borné par l'imprécision du poids corpusculaire :

$$\left| \frac{P_{b_i|} - P_{|b_i}}{P_{|b_i}} \right| \leqslant \sigma\sqrt{2}$$

ou encore :

L'imprécision du poids corpusculaire des couples obtenus par disjonction *a posteriori* des caractères antécédents justifie, sur l'espérance mathématique d'existence, ou probabilité, du caractère conséquent, et en maintenant autant qu'il appartient à sa nature le caractère corpusculaire, une tolérance proportionnelle à cette espérance mathématique.

c) Le postulat (Q) rend nécessaire la prise en considération d'un support complexe pour les probabilités :

$$P_{a_k|} = |(a_k|)|^2; \quad P_{|b_i}^{a_k|} = |(a_k|b_i)|^2; \quad P_{b_i|} = |(b_i|)|^2$$

et leur composition sur le plan complexe :

$$(b_i|) = \sum_k (a_k|)(a_k|b_i).$$

Dans le cas particulier d'une coordonnée q et de son moment conjugué p, (Q) conduit à la dépendance stochastique nouvelle :

$$(Q_{qp}) : (p \mid) = \int_{-\infty}^{+\infty} (q \mid)(q \mid p) dq$$

les densités de probabilité des p et des q étant données par :

$$d(p) = \mid (p \mid) \mid^2 ; \qquad d(q) = \mid (q \mid) \mid^2 .$$

Les interférences de probabilités sont ainsi prises en considération et précisées par (Q) et (Q_{qp}).

L'espace hilbertien des fonctions à module carré sommable est introduit.

VI-B. Sauvegarde de la théorie classique de la mesure des conditions initiales. Postulat (G). Principe d'ondulisation. — Le postulat (G), qui s'énonce : « Le noyau $(p \mid q)$ de la transformation (Q_{qp}) doit être tel que la coexistence de densités gaussiennes et sans corrélation pour les q et les p soit possible », peut être justifié *a priori* par la nécessité de sauvegarder la théorie classique de la mesure des conditions initiales, mais aussi la « presque continuité » éventuelle des variables aléatoires q et p substitut probabiliste d'une trajectoire continue.

On déduit de (G) la spécification de $(q \mid p)$ sous la forme :

$$(p \mid q) = \frac{1}{\sqrt{h}} . \exp - \frac{2\pi i}{h} pq .$$

Le principe d'incertitude de Heisenberg et la constante fondamentale de Planck h, se trouvent introduits simultanément comme circonstances ou éléments mathématiquement nécessaires à la satisfaction de (G).

Le théorème d'ondulisation s'ensuit :

$$p = \frac{h}{2\pi i} \cdot \frac{\partial}{\partial q} .$$

VI-C. Conséquences principales de (Q) et de (G). — A toute fonction entière des p et des q correspond un opérateur différentiel :

$$f\left(q, \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial q}\right)$$

dont la valeur probable prend la forme d'un produit scalaire dans l'espace de Hilbert :

$$\bar{f} = [\psi, f\psi] \text{ (théorème des valeurs moyennes).}$$

On peut alors déduire de cette forme générale des valeurs moyennes le théorème qui attribue à tout opérateur ses valeurs propres pour valeurs possibles et celui qui donne pour probabilités de ces valeurs les carrés des modules des coefficients du développement de l'état sur les fonctions propres correspondantes.

Ces derniers résultats complétant la série des propositions fondamentales de la mécanique quantique, en dehors du problème de l'évolution des états.

Le Gérant : G. Masson.

DÉPÔT LÉGAL : 1950, 3e TRIMESTRE, No D'ORDRE 1105, MASSON ET Cie, ÉDITEURS, PARIS
BARNÉOUD FRÈRES ET Cie, IMPRIMEURS (31.0566), LAVAL, No 2175. — 9-1950.

SUR LES NOYAUX LOURDS PRIMAIRES DU RAYONNEMENT COSMIQUE

Par HOANG Tchang-Fong

Laboratoire de Physique, Ecole Polytechnique.

SOMMAIRE. — Ce mémoire a pour objet l'étude des noyaux lourds primaires du rayonnement cosmique de nombre atomique $Z > 2$ observés dans une série d'émulsions nucléaires Ilford G5 exposées à 22 km. au moyen des ballons-sonde.

Un rappel des travaux antérieurs effectués par différents auteurs sur ce sujet a été exposé dans la partie servant d'introduction. On y trouve aussi une description sommaire de la présente expérience ainsi que le plan de ce mémoire.

Après avoir discuté en détail la méthode des rayons-δ et les mesures expérimentales faites sur les 123 noyaux repérés dans les 24 plaques examinées, l'auteur cherche d'abord à déterminer le flux des noyaux lourds au sommet de l'atmosphère d'après la distribution angulaire ; la valeur ainsi trouvée est de $(1{,}01 + 0{,}05) . 10^{-3}$ noyaux lourds/cm²/sec/stéradian. Il a déterminé le libre parcours moyen des noyaux lourds dans l'atmosphère et a trouvé 35 g./cm², valeur correspondant à l'ordre de grandeur de la section géométrique. Le spectre de Z ainsi que le spectre d'énergie ont été examinés : environ 50 à 65 o/o des noyaux font partie du groupe de $Z < 10$ que l'on peut attribuer aux noyaux de C, N, O.

Plusieurs phénomènes nucléaires produits par les noyaux lourds primaires ont été étudiés : l'énergie mise en jeu est considérable se chiffrant par une dizaine de milliards d'électron-volts. Ils peuvent s'interpréter par évaporation nucléaire avec faible énergie d'excitation. Le libre parcours moyen des effets nucléaires a été trouvé égal à 37 g./cm² pour les noyaux de $Z < 10$ et de 25 g./cm² pour ceux de $Z \geq 10$.

Enfin l'auteur a discuté deux clichés montrant une faible excitation nucléaire produite par le passage d'un noyau lourd sans collision avec le noyau excité. Il a essayé d'interpréter le processus par l'interaction due au champ électromagnétique du noyau incident.

INTRODUCTION

I. — Aperçu historique.

L'existence de noyaux lourds dans le rayonnement cosmique primaire a été découverte pour la première fois par les deux groupes de Physiciens de Minnesota et Rochester (1). Ils ont envoyé au moyen de ballons des émulsions photographiques et, en même temps, une chambre de Wilson jusqu'à une altitude de 31 km. au-dessus du niveau de la mer avec une durée de plafonnement de 3 heures. Ils ont observé dans les émulsions photographiques, aussi bien que sur quelques clichés de chambre de Wilson, des trajectoires très ionisantes et de grand parcours. L'estimation de la charge faite sur ces traces a montré qu'il s'agissait de noyaux dont la charge était très supérieure à celle des particules-α ; l'énergie de ces noyaux était très élevée, de l'ordre de 5×10^8 électron-volts par nucléon.

Au moyen de l'écran de plomb de leur chambre de Wilson, les auteurs ont étudié l'absorption des noyaux lourds par la matière. Ils ont placé des paquets de plaques photographiques au-dessus et au-dessous de la chambre et ont trouvé que tous les noyaux lourds avaient été absorbés par 25 cm. de plomb. Leur forte absorption par la matière explique le fait que les noyaux lourds du rayonnement cosmique primaire ont un parcours très faible dans l'atmosphère et que l'on ne les observe pratiquement pas à des altitudes inférieures à 20 km.

D'autre part, ils ont étudié la distribution angulaire des noyaux lourds observés dans l'émulsion photographique, et ont trouvé que les trois quarts de ces noyaux proviennent de la direction du zénith, l'angle d'incidence avec la verticale étant inférieur à 30°.

L'ensemble des faits observés par ces auteurs indiquent de façon très solide qu'il s'agit de noyaux lourds venant de l'extérieur plutôt que de particules secondaires créées au sein de l'atmosphère. Les recherches poursuivies ultérieurement par ces deux groupes de physiciens ont fourni des renseignements très précieux tant pour la connaissance des noyaux lourds à grande énergie que pour l'origine

(1) Frier, Lofgren, Ney, Oppenheimer, Bradt et Peters. *Phys. Rev.*, 1948, 213.

du rayonnement cosmique. Leurs travaux ont fait l'objet de remarquables mémoires publiés dans *Physical Review* [1] auxquels nous allons constamment nous référer.

II. — Emploi de l'émulsion photographique.

Depuis quelques années la technique de l'émulsion photographique a repris une place importante dans les recherches nucléaires, et cela non sans raison. On a réalisé de remarquables progrès qui ont permis d'atteindre le maximum de sensibilité, et à l'heure actuelle, il est possible de déceler toutes les particules ionisantes, même celles au minimum d'ionisation. De plus, l'emploi de l'émulsion photographique présente certains intérêts particuliers : non seulement, elle joue un rôle important comme appareil intégrateur, mais encore son poids est très faible et son pouvoir d'arrêt très grand, environ 2 000 fois celui de l'air. Son emploi est donc particulièrement indiqué pour les expériences destinées à étudier les phénomènes du rayonnement cosmique à haute altitude dans lesquelles le problème du poids est très important pour la réalisation d'un bon plafonnement durant un temps suffisamment long.

III. — Caractéristiques des noyaux lourds.

Les traces des noyaux lourds observés dans l'émulsion photographique se distinguent des autres traces par certains aspects très caractéristiques : elles ont une forte ionisation accompagnée de rayons-δ et un grand parcours correspondant au fait qu'elles traversent plusieurs plaques à la suite.

La planche I montre des noyaux lourds que nous avons observés. Il a une charge $Z \simeq 34$ et a traversé douze plaques. Les six tronçons de la figure représentent les six portions de la trajectoire présentant entre elles une différence de parcours de 1 g./cm^2. L'ionisation produite par le noyau est très forte, elle augmente lorsqu'on se rap-

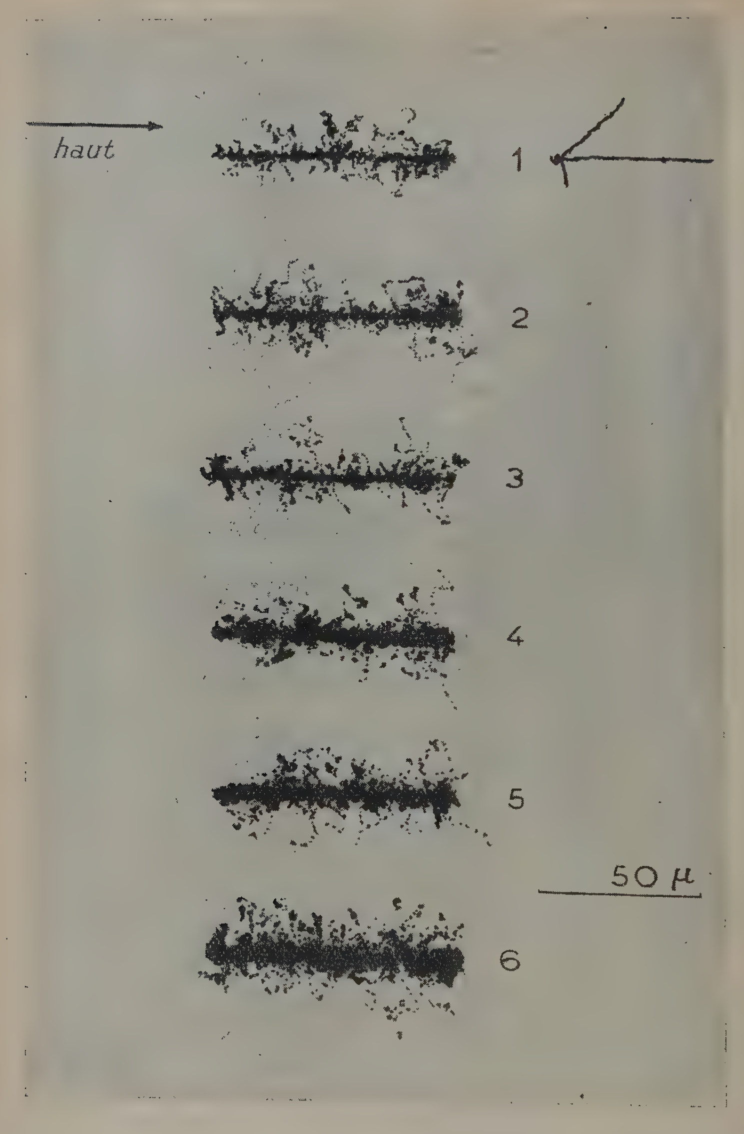
(1) FRIER, LOFGREN et OPPENHEIMER. *Phys. Rev.*, 1948, **74**, 1818. — BRADT et PETERS. *Phys. Rev.*, 1948, 1828.

Il faut aussi citer les lettres à l'éditeur communiquées par ces auteurs :

FRIER, NEY et OPPENHEIMER. Energies of heavy nuclei in Cosmic Rays. *Phys. Rev.*, 1949, **75**, 991.

BRADT et PETERS. Nuclear collisions of heavy Cosmic Ray Primaries. *Phys. Rev.*, 1949, **75**, 1779.

BRADT et PETERS. The flux of heavy nuclei of the Primary Cosmic Radiation. *Phys. Rev.*, 1949, **76**, 156.



Cliché I. — Six tronçons d'une trajectoire de noyau de $Z \simeq 34$ traversant 12 plaques et s'arrêtant dans le verre du support. La différence de parcours entre deux tronçons successifs est de 1 g./cm². Le sixième tronçon n'est pas loin de la fin de la trajectoire.

Pour se faire une idée de l'importance de l'ionisation produite par le noyau, une étoile de radiothorium a été figurée à droite du premier tronçon.

proche de la fin de parcours. Pour se faire une idée de l'importance de l'ionisation, il suffit de comparer la trajectoire avec celle d'une particule-α d'une étoile de radiothorium prise dans la plaque où a été observée la portion 1 de la trajectoire considérée.

Certes, on observe aussi des fragments nucléaires de Z allant jusqu'à 10 émis par certaines étoiles très énergiques, dont la planche II donne un exemple. Cette étoile comprend quatre branches de nature protonique notées 1, 2, 3 et 4, deux branches dues à des particules-α notées 5 et 6, et enfin une trace n° 7 correspondant à un noyau de $Z = 6$ ou 7. Mais d'après les observations, nous savons que les fragments nucléaires émis par des étoiles ont des parcours relativement courts ne dépassant guère quelques centaines de microns. Il n'est donc pas question de les confondre avec les noyaux lourds du rayonnement cosmique primaire.

Nous dirons plus tard un mot sur la méthode de mesure du Z des fragments nucléaires émis par les étoiles. Remarquons, en passant, un fait très caractéristique observé dans la région terminale de la trajectoire d'un noyau lourd : la trajectoire s'amincit au fur et à mesure que l'on s'approche de la fin. Ce phénomène peut s'interpréter de la façon suivante : l'ionisation produite par le noyau est proportionnelle au carré de sa charge effective, laquelle subit une diminution lorsque le noyau se ralentit et commence à capter ses électrons périphériques les uns après les autres jusqu'à devenir un atome neutre.

IV. — Quelques remarques sur l'expérience en haute altitude.

Nous avons vu que l'émulsion photographique constitue un excellent appareil intégrateur pour explorer les rayons cosmiques primaires de haute altitude, mais certaines conditions sont indispensables pour la réalisation d'une bonne expérience de mesure.

D'abord, il faut bien se rappeler que la sensibilité de l'émulsion n'est pas constante, elle dépend de plusieurs facteurs dont les plus importants sont la température et l'humidité de l'émulsion. Dans les expériences en ballons-sonde, il n'est pas difficile de maintenir constant le degré d'humidité de l'émulsion, mais il n'en est plus de même pour la température.

Lorsque l'altitude augmente, la température de l'atmosphère diminue progressivement avec un gradient de l'ordre de — 6°5 C par kilomètre. A 11 km., la température tombe à — 56° C et s'y maintient dans toute la région supérieure. D'autre part, l'échauffement dû au rayonnement solaire est beaucoup plus violent qu'au niveau de la mer. Il faut donc trouver un système calorifugé approprié en vue d'éviter les grandes variations éventuelles de la température de l'émulsion dues aux deux causes que nous venons de mentionner.

En ce qui concerne la technique de l'envoi de ballons, il faut réaliser des vols tels que le temps de montée et de descente soit petit devant la durée de plafonnement, et de plus, il faut obtenir un plafonnement aussi stationnaire que possible. En principe, les phénomènes de fond enregistrés dans l'émulsion pendant la montée et la descente des ballons ne constituent pas des facteurs gênants, puisqu'il est possible de les défalquer de ceux observés. Toutefois, cette correction n'est pas absolument indispensable pour notre étude sur les noyaux lourds primaires, puisqu'on n'en trouve presque pas au-dessous de 20 km.

Quant à la hauteur du plafonnement, il faut qu'elle reste aussi constante que possible, ceci est particulièrement important pour l'étude des noyaux lourds, car nous devons connaître les valeurs exactes de parcours de ces noyaux à travers l'atmosphère afin d'en déduire les énergies cinétiques à l'entrée de l'atmosphère.

V. — Description de l'expérience.

Nous n'entrerons pas dans le détail de la technique de l'envoi des ballons-sonde qui fait l'objet d'un autre travail (1). C'est grâce à l'in-

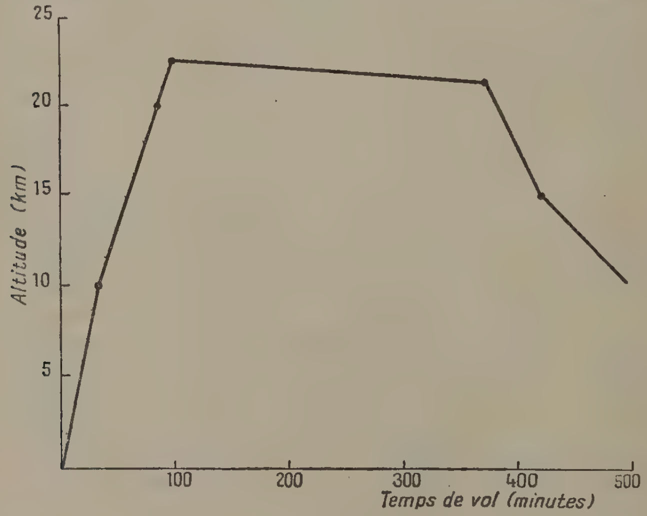


Fig. 1. — Courbe de vol.

géniosité de MM. P. Ferrand, D. Morellet et Mlle F. Bousser que les différentes difficultés techniques ont été surmontées et qu'un vol idéal

(1) Ferrand, Morellet, Bousser. *Journal de Physique*, sous presse.

a été réalisé. Ils ont bien voulu me permettre de reproduire ici le diagramme de vol (fig. 1). Le plafonnement a été atteint à 22 km, ce qui correspond à 55 g./cm² pour une durée de 5 heures environ.

L'émulsion utilisée était une émulsion Ilford G5, 200 μ de dimensions 2,5 cm. × 7,5 cm. Les plaques ont été disposées avec les gélatines en regard séparées par des cales en carton, tandis que les verres du support étaient en contact direct. Les plaques étaient repérées et numérotées, elles formaient un empilement avec leurs grands côtés disposés verticalement (fig. 2). Le paquet, emballé de papier noir, était placé dans une boîte hermétique en laiton, laquelle, entourée de laine de verre, était placée dans une boîte en ébonite mousse. La température de l'intérieur de la boîte a été mesurée au moyen d'une radio-sonde en même temps que la hauteur atteinte par les plaques pendant l'exposition. Les variations de température ainsi mesurées au cours de l'exposition ont été trouvées très faibles et inférieures à 5° C.

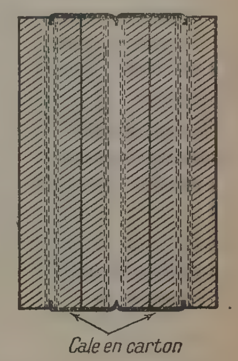


Fig. 2. — Schéma montrant la disposition des plaques. Les verres du support sont en contact, tandis que les émulsions sont séparées par des cales en carton.

Le développement des plaques a été effectué selon le procédé du bain froid (¹). On a pris grand soin d'avoir des conditions aussi identiques que possible. L'examen de traces relativistes montre que le résultat de développement a été très satisfaisant.

VI. — Objet du présent travail.

L'expérience que nous venons de décrire a été réalisée dans des conditions permettant de faire une série de mesures précises sur les noyaux lourds primaires observés à 22 km. d'altitude. Nous avons examiné systématiquement 24 plaques et nous avons étudié 123 noyaux traversant en moyenne 9 plaques successives, les parcours observés étant suffisamment grands pour permettre une bonne détermination de leur nature ainsi que de leurs énergies cinétiques. L'ensemble des résultats obtenus sont présentés dans ce mémoire.

Dans la première partie, nous exposons en détail la méthode des rayons-δ pour la mesure de la charge Z d'un noyau primaire. A défaut de connaissances expérimentales exactes sur le mécanisme du passage des noyaux lourds rapides à travers la matière, nous sommes

(¹) Dilworth, Occhialini, Payne. *Nature*, 1948, **162**, 102.

amenés à faire certaines hypothèses simplificatrices en vue d'établir les relations servant de base à la mesure. Une discussion détaillée a été faite sur les incertitudes de la méthode.

La deuxième partie est consacrée aux mesures faites sur les différentes grandeurs. Nous avons examiné les erreurs probables de chaque mesure, puis l'erreur résultante sur la détermination de Z.

La discussion des résultats expérimentaux est réservée pour la troisième partie. Nous donnons d'abord le spectre de Z d'après nos mesures et nous essayons de le comparer à celui des corps stellaires. En étudiant le spectre de l'énergie à l'entrée de l'atmosphère, nous constatons que le mécanisme d'injection de Fermi n'est pas en accord avec les résultats expérimentaux, comme d'ailleurs l'auteur lui-même l'a prévu. Nous avons également fait la comparaison de nos résultats avec ceux des autres auteurs. Enfin, nous avons estimé le flux des noyaux lourds au sommet de l'atmosphère à la latitude géomagnétique de 51°.

La quatrième partie a pour objet l'étude des effets nucléaires produits par les noyaux lourds primaires dans l'émulsion photographique. L'énergie mise en jeu dans ces phénomènes se chiffre souvent par plusieurs dizaines de milliards d'électron-volts. Nous avons enfin discuté quelques clichés en cherchant a les expliquer par une excitation nucléaire produite par le champ coulombien des noyaux lourds, de tels phénomènes, à notre connaissance, n'ont pas été observés jusqu'ici au moyen des particules accélérées artificiellement.

PREMIÈRE PARTIE

PRINCIPE DE LA MÉTHODE DES RAYONS-δ

I. — Position du problème.

Considérons d'abord la trajectoire d'un noyau lourd s'arrêtant dans l'émulsion. Les données expérimentales dont nous disposons sont :

1° son parcours restant R compté à partir de son entrée dans la première plaque ;

2° la densité n de rayons-δ en un point quelconque de la trajectoire.

Connaissant ces deux quantités R et n, nous nous proposons de déterminer la nature du noyau, ainsi que la vitesse $V = \beta c$ au point où l'on a mesuré n.

Au premier abord, le problème ainsi posé n'est pas complètement soluble, vu que la détermination de la nature d'un noyau exige à la fois la connaissance de son nombre atomique Z et celle de son nombre

de masse A. Or, nous n'avons que deux données expérimentales pour trois inconnues Z, A et β. Nous sommes donc obligés de faire une certaine hypothèse sur la relation entre A et Z.

D'une manière rigoureuse nous avons :

$$A = 2Z + I,$$

I étant le nombre isotopique. Pour $Z < 30$, la valeur maxima de I ne dépasse pas 6. Si donc nous négligeons I devant 2.Z, l'erreur maxima commise sera inférieure à 10 o/o. Nous verrons par la suite que l'erreur résultante sur la mesure de Z est en réalité plus petite que cette limite; pour lever l'indétermination du problème, nous posons donc :

$$A = 2Z.$$

II. — Mécanisme du freinage dans la matière des noyaux lourds.

Le mécanisme du passage dans la matière des noyaux lourds a été envisagé par Bohr (1) à propos des fragments de fission. Les résultats théoriques sont en bon accord avec les expériences. Selon cette théorie, un noyau traversant la matière subit un processus continuel de perte et de capture d'électrons périphériques. Si le noyau a une vitesse $V \geqslant V_0$, $V_0 = \frac{2\pi e^2}{h^2} = 2 \cdot 10^8$ cm./sec. étant la vitesse orbitale de l'électron de l'atome d'hydrogène, le noyau perd tous ses électrons périphériques. Alors sa charge effective est égale à $Z.e$.

Bohr a calculé, sur la base de la mécanique classique, l'expression de la perte de vitesse subie par le noyau lors de son passage dans une matière homogène. Il a montré que $\frac{dv}{dx}$ comprend deux termes dont le premier est dû aux chocs électroniques du noyau incident avec les électrons libres du milieu et le second dû aux chocs élastiques nucléaires. Tant que la vitesse du noyau reste supérieure à $20\ V_0$, c'est-à-dire $4 \cdot 10^9$ cm./sec., le second terme est négligeable devant le premier, on peut dire que les chocs électroniques sont seuls responsables de la perte d'énergie subie par le noyau.

III. — Relation entre β et le parcours réduit.

Les noyaux lourds dont il est question dans la présente étude ont des vitesses à l'entrée de l'émulsion correspondant à $\beta \sim 0{,}5$, il est donc légitime de supposer qu'ils sont « épluchés » de leurs électrons

(1) N. Bohr. *Phys. Rev.*, 1940, **58**, 654.

périphériques. D'autre part, la perte d'énergie étant uniquement due aux chocs électroniques, la vitesse βc du noyau ne dépend que de son parcours réduit : $\frac{Z^2R}{Mc^2}$, M étant la masse du noyau.

Comme relation liant β et Z^2R/Mc^2, nous pouvons utiliser les résultats de Smith (1) qui a calculé pour le proton les valeurs de l'énergie cinétique E et la perte d'énergie $\frac{dE}{dx}$ pour différentes valeurs du parcours restant R. Partant de ces valeurs numériques, Rossi (2)

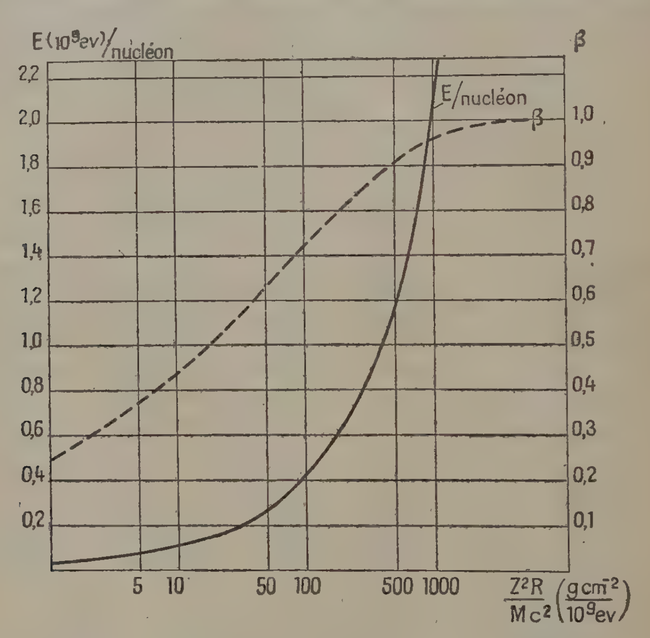


Fig. 3. — Courbes de β et E/A en fonction de $\frac{Z^2R}{Mc^2}$.

a tracé les courbes donnant le moment réduit $P/Mc = \beta\sqrt{1-\beta^2}$ et l'énergie réduite E/Mc^2 en fonction du parcours réduit. Ces courbes restent les mêmes pour toutes les particules, quelle que soit leur masse M, pourvu que la perte d'énergie soit exclusivement due aux chocs électroniques. Nous avons reproduit les courbes de Rossi (fig. 3) en modifiant les axes des ordonnées pour avoir directement les valeurs de β et E/nucléon correspondant à un parcours réduit donné Z^2R/Mc^2, lequel est exprimé en g.-cm^{-2}/10^9 ev.

(1) Smith. *Phys. Rev.*, 1947, **72**, 32.
(2) Rossi. *Rev. of Modern Phys.*, 1948, **20**, 577.

La valeur de Mc^2 en ev. peut être exprimée au moyen de Z. Désignons par M_0 la masse d'un nucléon, $M_0c^2 = 930 \times 10^6$ ev., nous avons d'après l'hypothèse faite sur la relation entre A et Z :

$$Mc^2 = AM_0c^2 \simeq 2ZM_0c^2.$$

L'erreur ainsi commise sur la détermination de β n'excède guère 6 o/o. En effet, le β des noyaux lourds observés dans l'émulsion est de l'ordre de 0,5 et nous avons d'après la courbe de β (fig. 3) :

$$\Delta\beta = \frac{0,29}{100} \times \Delta \frac{Z^2R}{Mc^2} = -\frac{0,29}{100} \times \frac{Z^2R}{Mc^2} \times \frac{1}{A}.$$

D'après les observations, le parcours restant est de l'ordre de 10 g./cm². D'où, pour les noyaux de $Z = 10$, $\Delta\beta = 0,03$ et $\frac{\Delta\beta}{\beta} \sim 6/100$.

IV. — Relation donnant la densité de rayons-δ en fonction de β et Z.

Les électrons de l'émulsion subissant les chocs avec le noyau de vitesse βc sont éjectés dans une direction perpendiculaire à la trajectoire du noyau et se présentent sous forme des rayons-δ. Le nombre des rayons-δ d'énergie comprise entre W et $W + dW$ comptés par unité de longueur est donné par la formule de Mott [1] :

$$dn = \frac{2\pi NZ^2e^4}{m_e\beta^2c^2} \cdot \frac{dW}{W^2}$$
$$\left[1 - \frac{1}{2}(1-\beta^2)\frac{W}{m_ec^2} + \frac{\pi Z\beta}{137}\left\{\frac{1}{2} \cdot \frac{1-\beta^2}{\beta^2} \cdot \frac{W}{m_ec^2}\right\}^{1/2}\left\{1 - \frac{1}{2} \cdot \frac{1-\beta^2}{\beta^2} \cdot \frac{W}{m_ec^2}\right\}\right]$$

où N est le nombre d'électrons par centimètre cube de la matière traversée, m_e et e sont la masse et la charge de l'électron.

Le nombre de rayons-δ d'énergie comprise entre W_1 et W_2 par unité de longueur de la trajectoire du noyau, s'obtient aisément en intégrant l'expression précédente. Comme les valeurs provenant du second et du troisième terme du crochet ne sont respectivement que 1/1 000 et 1/100 de celle du premier, ils constituent des termes correctifs que nous pouvons négliger. Nous avons donc :

$$n(W_1, W_2) = \frac{1}{K}\frac{Z^2}{\beta^2}$$

où :

$$\frac{1}{K} = 2\pi N\left(\frac{e^2}{m_ec^2}\right)^2\left(\frac{m_ec^2}{W_1} - \frac{m_ec^2}{W_2}\right)$$

est une constante calculable à partir de la composition de la matière traversée.

(1) MOTT. *Proc. Roy. Society*, 1929, **124**, 425.

La limite inférieure W_1 de l'énergie des rayons-δ peut être choisie arbitrairement; quant à la limite supérieure W_2 nous devons la prendre égale à l'énergie maxima que peut acquérir un électron secondaire $W_2 = W_{max}$. D'après la formule de Bhabha [1], l'énergie maxima de l'électron secondaire, dans le domaine relativiste, ne dépend que de la vitesse du noyau incident :

$$W_{max} = 2m_e c^2 \beta^2.$$

Il s'ensuit que le coefficient K varie le long de la trajectoire du noyau. La figure 4 donne l'allure de variations de K en fonction de β

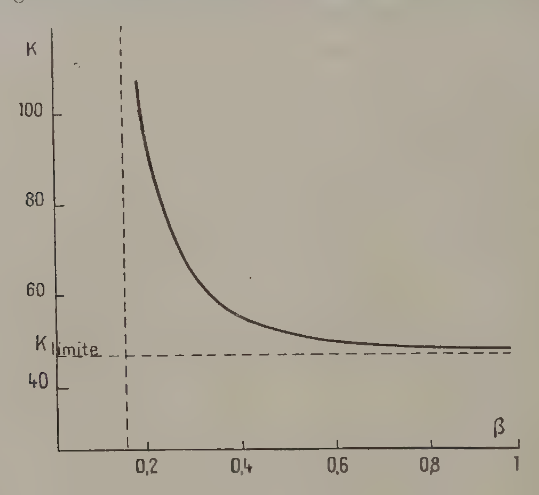


Fig. 4. — Variations de K avec β.

dans le cas $W_1 = 20$ kev. Notons que K décroît très rapidement vers sa valeur limite $K_0 = 2\pi N\left(\frac{e^2}{m_e c^2}\right)^2 \frac{m_e c^2}{W_1}$. Pour $\beta = 0{,}5$, la valeur de K ne diffère de la valeur limite qu'à 6/100ᵉ près comme les noyaux lourds que nous étudions ici ont des vitesses très supérieures à $0{,}5c$, nous ne nous occupons pas de la variation de K. L'erreur commise sur la mesure est négligeable, puisque le rapport Z/β dépend de la racine carrée de $n.K$.

Enfin, il faut noter que le comptage des rayons-δ est une opération très subjective, le nombre n trouvé par un observateur dépend beaucoup de la matière dont il discerne les électrons secondaires de la trajectoire de ceux du « fond ». Aussi est-il préférable, pour l'observateur, de faire une détermination empirique de la valeur de K.

(1) BHABHA. *Proc. Roy. Society*, 1938, A **917**, 257.

V. — Détermination expérimentale de coefficient K.

Avant de fixer la limite inférieure W_1 des rayons-δ que nous comptons, nous devons tout d'abord rechercher la condition optima pour la mesure. Il est certain qu'il y a tout intérêt à prendre pour W_1 une valeur assez faible afin d'augmenter le nombre de rayons-δ que l'on considère dans le comptage. Cependant, nous sommes limités par l'épaisseur de la trajectoire du noyau. En effet, dans le cas où la

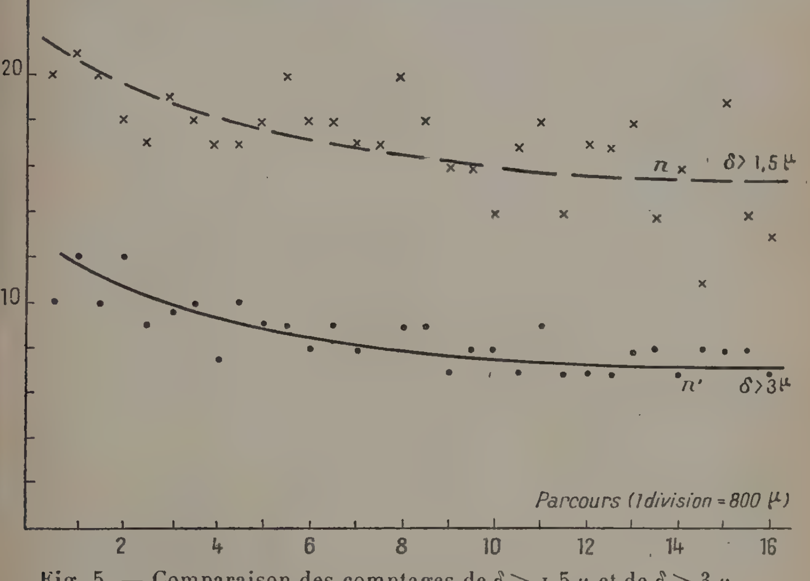


Fig. 5. — Comparaison des comptages de $\delta > 1,5\ \mu$ et de $\delta > 3\ \mu$.

charge du noyau est assez grande, l'ionisation produite par le passage du noyau dans l'émulsion devient très importante, et le diamètre de la trace ainsi observée peut atteindre facilement plusieurs microns, et augmente encore à mesure que l'on se rapproche de la fin du parcours. Comme la plupart des traces de noyaux lourds observés dans notre expérience ont des diamètres de l'ordre de 2μ, il est donc pratiquement impossible de donner à W_1 une valeur inférieure à celle d'un électron ayant un parcours moindre qu'un micron.

Pour choisir une valeur de W_1 qui convienne le mieux au comptage, nous avons pris quelques traces très longues ayant des parcours dans l'émulsion plusieurs milliers de microns (traces n° 99). Pour chaque trace, nous avons fait deux séries de comptages n et n' correspondant respectivement à un parcours minimum des rayons-δ

1,5 μ et 3 μ, puis nous avons tracé sur le même graphique les deux courbes n et n' (fig. 5). Les résultats montrent que les courbes ainsi obtenues pour une même trace restent bien parallèles, mais les points expérimentaux de n présentent des fluctuations notablement plus importantes que celles de n'. De là, nous concluons que les mesures n' sont préférables à celles de n et que la valeur optima de W_1 est celle correspondant à 3 μ, c'est-à-dire $W_1 = 20$ kev. environ [1].

La limite inférieure de W_1 étant fixée, nous pouvons déterminer K au moyen d'un noyau lourd émis par une étoile cosmique (planche II). La branche correspondant au noyau considéré a 495 μ et se termine dans l'émulsion, ce qui permet de faire une étude complète sur la nature du noyau.

Le premier rayon-δ de 3 μ apparaît au point où le parcours restant est de 160 μ environ, ce qui nous permet d'estimer une limite inférieure de la vitesse βc du noyau au point considéré : $\beta^2 \geqslant W_{max}/2m_ec^2 = 20/1\,000$. Considérons, d'autre part, un proton ayant même β, son énergie cinétique sera alors E = 9,3 Mev. et son parcours dans l'émulsion aura pour valeur 460 μ environ d'après la courbe expérimentale de Lattes, Fowler et Cuer [2]. Ecrivant que les particules de même β ont la même valeur pour leurs parcours réduits, nous trouvons :

$$\frac{Z^2 160}{Mc^2} = \frac{460}{M_0c^2}.$$

D'où pour le Z du noyau en question :

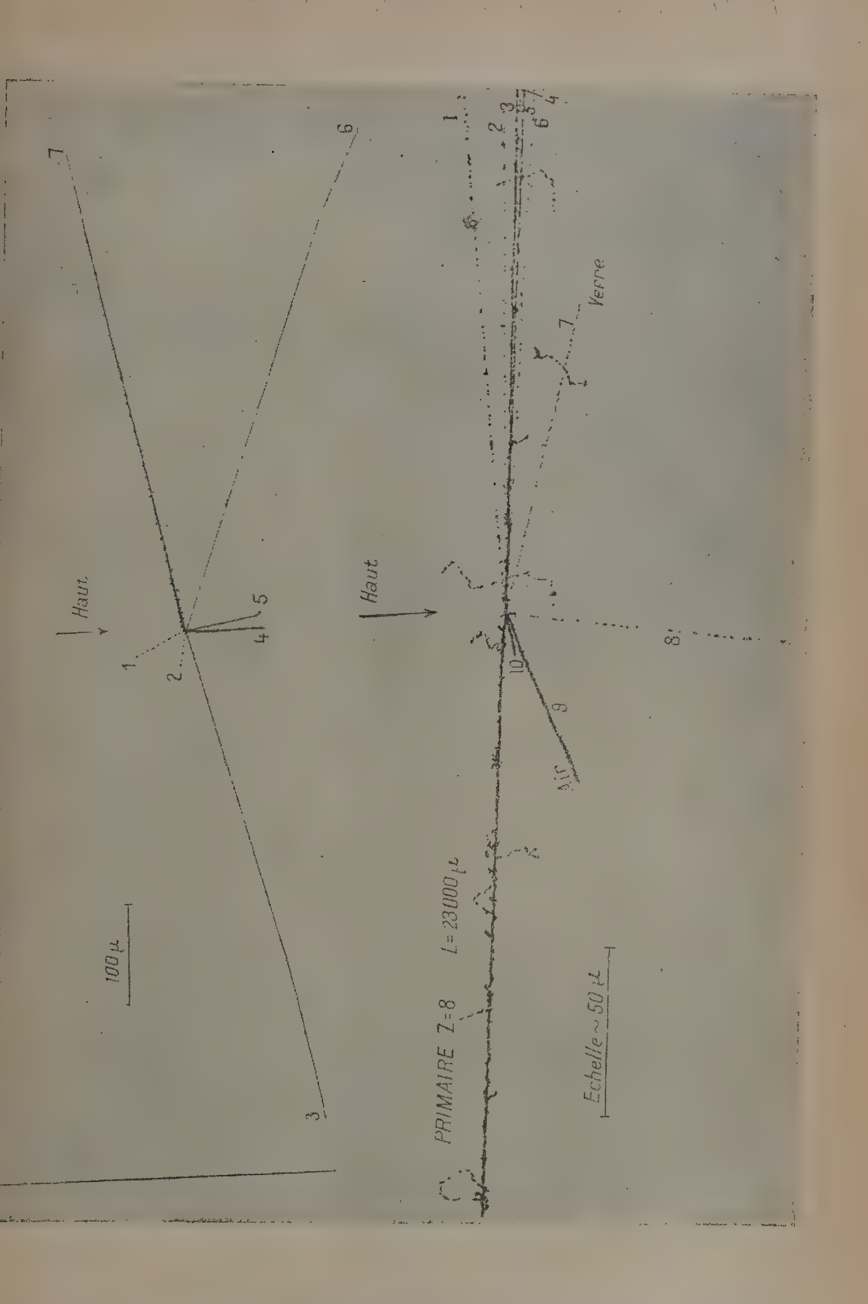
$$Z = \frac{2 \times 460}{160} \simeq 6.$$

(1) Les énergies d'électrons de faible parcours ne sont pas connues avec une précision suffisante. La valeur indiquée ici a été extrapolée d'après les résultats de Ross et Zajac. *Nature*, 11 déc. 1948, 923 ; elle n'est qu'un ordre de grandeur.

(2) Lattes, Fowler, Cuer. *Proc. Phys. Soc.*, 1947, **59**, 883-901. Les mesures faites par ces auteurs se rapportent à l'émulsion C_2. La valeur que nous avons indiquée ici a été corrigée de la différence de pouvoir d'arrêt.

Cliché II *(en haut).* — *Fragment nucléaire de* Z ≃ 6 *émis par une étoile cosmique.* — La trajectoire se termine dans l'émulsion et est marquée par le n° 7. L'on observe l'amincissement de la trajectoire vers la fin, ceci est dû à la capture des électrons périphériques. Les trajectoires 1, 2, 3 et 6 sont protoniques et celles de 4 et 5 sont des α.

Cliché IV *(en bas).* — *Autre exemple de l'obus à balles.* — Le noyau d'oxygène se désintègre en quatre protons nos 1, 2, 4 et 6 et deux particules α nos 3 et 5. Le noyau heurté est un noyau de carbone dont on voit les quatre fragments de désintégrations : 7 et 8 sont des protons, 9 et 10 sont des α.


Haut
100 μ
Haut
PRIMAIRE Z=8
L = 23000 μ
Echelle ~ 50 μ
Verre

Nous considérons que cette valeur est exacte à une unité près. La densité de rayons-δ à $R = 400\ \mu$ de la fin du parcours est $n = 8{,}5$ à 10 par 100 μ. De ces deux valeurs nous pouvons déduire les valeurs de K suivant $Z = 5{,}6$ ou 7. Les résultats sont résumés dans le tableau suivant :

Tableau I

Z	$\frac{Z^2R}{Mc^2}\left(\frac{g/cm^{-2}}{10^9\ ev.}\right)$	β	$K = \frac{Z^2}{n\beta^2}$	Limite de K
5	0,416	0,19	69- 81	35-41
6	0,500	0,21	82- 96	41-48
7	0,645	0,22	105-124	53-62

Nous voyons que la constante K ainsi mesurée ne change pas beaucoup avec la valeur de Z que nous avons déterminée. Or, la considération de bilan d'impulsion de l'étoile ainsi que celle de charge électrique est plutôt en faveur de la valeur $Z \geq 6$, c'est donc la valeur de K relative à $Z = 6$ que nous croyons la plus probable. En tenant compte de la variation de K avec β, nous donnons pour la valeur limite :

$$K = 45$$

elle est exacte à 9 o/o près. Bien entendu, n est exprimé en nombre de δ/100 μ.

VI. — Vérification de la relation $n = \frac{Z^2}{K\beta^2}$.

Nous avons utilisé une très longue trace n° 115 pour vérifier les variations de n en fonction de β. Elle a traversé 18 plaques et se termine dans le verre de la 18e ou 19e plaque, ce qui nous permet d'estimer son parcours restant R avec une bonne précision ; $\Delta R = \pm 0{,}7$ g./cm². Le parcours total est de 12,4 g./cm², la valeur de Z a été trouvée égale à 21 ± 1. La longueur de la projection d'un tronçon de la trace sur le plan de l'émulsion est de 370 microns environ, il est donc possible de faire une bonne mesure de la densité de rayons-δ. Nous avons compté les n de la trace dans des portions correspondant à des parcours restants qui croissent régulièrement de 1,25 g./cm² (parcours correspondant à la traversée de deux verres successifs). Les valeurs expérimentales de n ainsi que celles prévues par la relation $n = Z^2/K\beta^2$ sont indiquées dans le tableau suivant :

TABLEAU II

R (g/cm²)	1,25	2,5	3,75	5	6,25	7,5	8,75	10
n théorique.	44,4 ± 12,2	33,2 ± 4,2	26,5 ± 1,8	24,3 ± 1,0	22,1 ± 0,9	20,6 ± 0,6	19,4 ± 0,6	18,0 ± 0,5
n expérim. .	42,5 ± 2,1	30,2 ± 2,1	25,4 ± 2,8	23,8 ± 3,1	22,4 ± 1,4	21,2 ± 2,1	18,7 ± 1,6	17,5 ± 1,4

Les écarts relatifs aux valeurs théoriques de n ont été déduits de l'incertitude sur le parcours restant $\pm 0,7$ g./cm², tandis que les écarts des valeurs expérimentales sont des fluctuations de mesures.

D'après le graphique (fig. 6) nous voyons que l'accord entre les

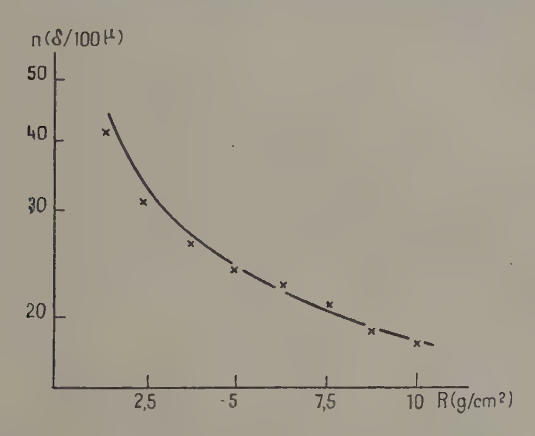


Fig. 6. — Valeurs théoriques et expérimentales de n.

valeurs de n théorique et de n expérimental est très satisfaisant, ce qui est une garantie supplémentaire pour la valeur de K utilisée.

VII. — Relation explicite donnant la densité des rayons-δ en fonction du parcours restant R.

Nous avons établi que, pour un noyau de Z donné, la densité de rayons-δ en un point de sa trajectoire est en raison inverse du carré de sa vitesse. D'autre part, nous savons que la vitesse β ne dépend que du parcours réduit $\frac{Z^2R}{Mc^2}$. Rapprochant ces deux résultats, nous en

concluons que la quantité $\frac{n}{Z^2}$ est uniquement fonction du parcours réduit à condition que $\beta > 0{,}5$:

$$n = Z^2 . f\left(\frac{Z^2R}{Mc^2}\right).$$

La fonction f étant la même pour toutes les particules quels que soient Z et M.

Il suffit donc de tracer une courbe de n en fonction du parcours réduit pour un certain noyau pour en déduire d'autres. En vue de

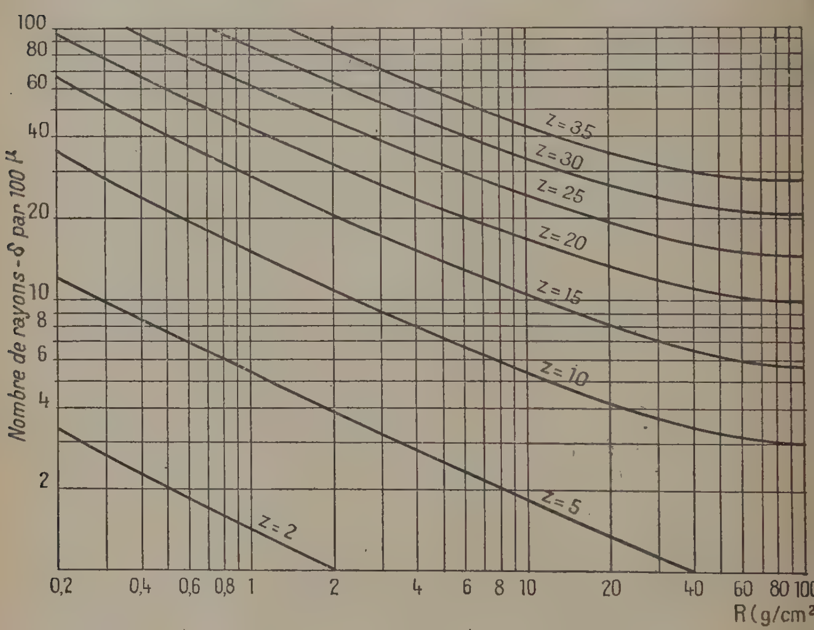


Fig. 7. — Courbes de n en fonction du parcours restant.

l'application, nous avons tracé le réseau de courbes de n en fonction de R pour différentes valeurs données de Z (fig. 7).

Toutefois, il faut remarquer que ces courbes ne sont exactes qu'à 10 o/o près, puisque nous avons, d'une part, l'incertitude due à l'hypothèse simplificatrice faite au début sur la relation liant A et Z, et d'autre part, celle due à la détermination expérimentale du coefficient K.

VIII. — Méthode de mesure.

En vue de fixer nos idées, nous avons considéré jusqu'à présent des traces se terminant dans l'émulsion. Mais, en réalité, ce cas se rencontre rarement dans l'étude des particules lourdes du rayonnement cosmique primaire à grande altitude. Tout d'abord en raison de la grande énergie que possèdent ces particules à l'entrée de l'émulsion, une grande majorité d'entre elles sont capables de traverser tout le paquet de plaques sans être arrêtées par l'ionisation. Ensuite intervient la question de probabilité d'observation, en effet, l'émulsion a une épaisseur d'environ 1/7 de celle du verre du support. Si donc une particule s'arrête dans le paquet de plaques, elle aura plus de chance de s'arrêter dans le verre que dans l'émulsion.

Dans le cas où la trace s'arrête dans le paquet, nous pouvons, sinon connaître exactement le parcours restant R, du moins en trouver une

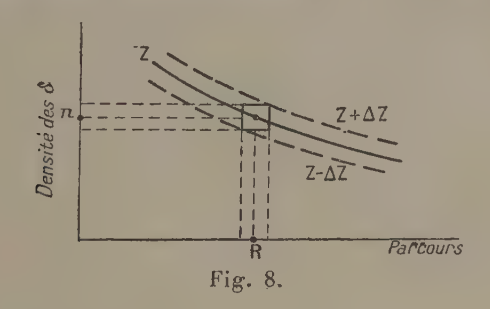


Fig. 8.

limite, dont l'incertitude ΔR sera de l'ordre du parcours de la trace dans un des verres du support, et $\Delta R/R < 1/N$, N étant le nombre de plaques traversées par la trace. Si on a un empilement d'un grand nombre de plaques de grandes dimensions, on a beaucoup de chance d'avoir N dépassant 15 ou même 20, c'est-à-dire ΔR/R peut être inférieur à 5 o/o.

Connaissant R et la densité n de rayons-δ, nous pouvons déterminer la charge Z de la particule au moyen du réseau des courbes (fig. 7). Traçons un rectangle ayant pour centre le point de coordonnées n et R et pour demi-côtés Δn et ΔR. Cherchons parmi les courbes de différents Z celle qui passe le plus près du centre du rectangle. La valeur correspondante de Z nous donne la charge de la particule étudiée. On peut estimer la limite de l'erreur sur la mesure ainsi effectuée en considérant deux courbes extrêmes s'appuyant sur le contour du rectangle. La figure 8 illustre la méthode de mesure.

Reste à examiner le cas où la trace traverse le paquet de plaques. Nous disposons alors de la longueur r(g./cm^2) du tronçon de la

trajectoire ainsi que des densités de rayons-δ, n_1 et n_2 mesurés aux extrémités de la trace. Si la trace traverse plusieurs plaques, r est en général suffisamment grand pour qu'il y ait une variation significative entre les deux valeurs n_1 et n_2. Dans ce cas, nous pouvons déterminer la charge de la particule avec une bonne précision. La méthode consiste à tracer sur le réseau de courbes (fig. 9) deux droites parallèles à l'axe des R d'ordonnées n_1 et n_2 et à chercher par tâtonnement une courbe de réseau dont les intersections avec les deux droites n_1 et n_2 aient des abscisses R_1 et R_2 satisfaisant à la condition $R_1 - R_2 = r$.

La cote Z de la courbe du réseau ainsi trouvée nous donne la charge de la particule, tandis que les valeurs R_1 et R_2 nous indiquent

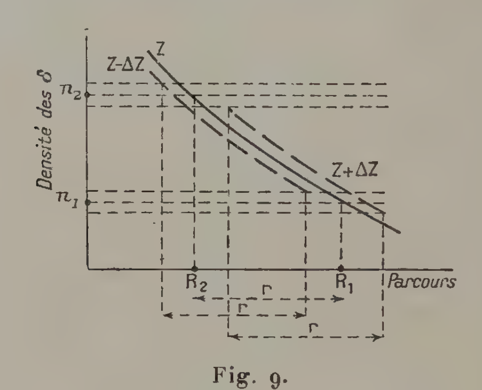


Fig. 9.

les parcours restants relatifs aux extrémités du tronçon r. Pour estimer l'incertitude sur la mesure de Z, il nous faut trouver une courbe de cote $Z + \Delta Z$ telle que ses intersections avec les droites d'ordonnées $n_2 + \Delta n_2$ et $n_1 + \Delta n_1$ aient des abscisses dont la différence soit précisément égale à r. L'échelle de R étant logarithmique, cette courbe est pratiquement très rapprochée de celle de cote Z, et ces deux courbes sont d'autant plus proches que r est plus grand.

En ce qui concerne la précision de la méthode que nous venons d'exposer, nous pouvons dire que l'incertitude sur la mesure des grandes valeurs de Z est plus importante que celle sur les petites valeurs de Z et cela puisque les courbes de grandes cotes sont plus serrées que les autres. Mais dans tous les cas, il est possible de réduire l'incertitude de la méthode au-dessous d'une unité à condition de disposer d'un parcours suffisamment grand. L'erreur principale de la détermination de Z provient surtout de l'incertitude du tracé des courbes de n en fonction de R.

DEUXIÈME PARTIE

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

I. — Repérage des traces de noyaux lourds.

Nous avons d'abord effectué un dépouillement systématique rapide des plaques avec un objectif 20 et des oculaires 6 ×, le champ étant 700 μ environ. Toutes les traces isolées de longueur supérieure à 100 μ et de forte ionisation ont été repérées. Nous avons noté à vue la direction approximative d'un tronçon ainsi que le sens de son inclinaison dans l'émulsion en marquant les milieux (air ou verre) d'entrée et de sortie. Pour identifier les différents tronçons faisant partie d'une même trace, nous utilisons les critères suivants : il faut :

1° qu'ils aient des parcours comparables ;

2° qu'ils fassent à peu de chose près le même angle avec le bord de la plaque ;

3° qu'ils aient le même sens de l'inclinaison par rapport au plan de l'émulsion ;

4° que l'apparence de leur ionisation soit comparable.

Nous vérifions de plus l'alignement des tronçons dans les différentes plaques. Pour cela, nous marquons sur chaque plaque le tronçon ainsi repéré par deux points d'encre, puis nous regroupons les plaques pour reconstruire la disposition qu'elles occupaient au cours du vol ballons-sonde. Avec une règle graduée, nous vérifions d'alignement des points ainsi marqués et, en même temps, la proportionnalité de leurs distances respectives.

En utilisant tous ces critères, on peut considérer comme pratiquement nulle la probabilité d'une fausse identification. Ceci se trouve bien justifié par l'expérience.

II. — Mesures.

Nous avons fait les mesures avec le microscope Leitz : objectif à immersion 115 et oculaires 12 × : il est possible d'estimer la longueur à mesurer à 0,5 micron près.

L'angle α que forme la projection du tronçon sur le plan de l'émulsion avec le grand côté de la plaque est mesuré avec un index solidaire de l'oculaire micrométrique et se déplaçant sur un demi-cercle gradué en degrés, lequel est fixé au tube de l'oculaire. L'erreur d'ex-

centricité de l'index est de l'ordre de 1°, celle de lecture est du même ordre de grandeur.

Pour mesurer la densité des rayons-δ, nous disposons la ligne médiane du micromètre oculaire en coïncidence avec la direction de la trace. Nous sélectionnons par simple inspection les rayons-δ issus de la trace ayant pour parcours supérieur à 3 μ. Dans le comptage des δ, nous avons adopté un critère strict pour distinguer les rayons-δ vrais de ceux du fond : les rayons-δ dont l'origine ne coïncide pas de façon sûre avec la trace ne sont pas à compter.

A cause des fluctuations tant statistiques que dues à la sensibilité de l'émulsion et de son développement, il est avantageux de compter les rayons-δ sur une longueur assez grande, autant qu'il est possible, nous effectuons le comptage sur une longueur de 200 μ environ, puis nous en déduisons la densité n par 100 μ, compte tenu de la direction de l'inclinaison de la trace dans l'émulsion avant le développement.

III. — Calcul des différentes grandeurs.

Ces mesures étant faites, nous en déduisons d'autres grandeurs d'ordre géométrique. Ce sont :

a) *Longueur moyenne* l_m *de tronçon.* — Les longueurs l trouvées pour différents tronçons d'une même trace ne sont pas rigoureusement égales, nous désignons par l_m leur valeur moyenne. Les divers écarts de l par rapport à l_m sont en général assez petits, mais ils peuvent atteindre parfois 5 o/o. Les causes de ces écarts peuvent être dues, soit aux différences entre les épaisseurs des émulsions, soit aux différences des facteurs de contraction de gélatine. Comme nous n'avons pas observé de grands écarts systématiques sur les longueurs l des projections de tronçons correspondant aux différentes traces traversant la même plaque, nous en concluons que l'écart dû au défaut de parallélisme est certainement inférieur à l'erreur due à d'autres causes, et que l'erreur maxima sur l_m ne doit pas dépasser la valeur 5 o/o indiquée plus haut.

b) *Inclinaison* i *de la trajectoire par rapport au plan de l'émulsion.* — Désignons par t l'épaisseur de l'émulsion avant le développement, l'inclinaison de la trajectoire est donnée par :

$$\tan i = \frac{t}{l} \qquad \text{ou} = \frac{t}{l_m}$$

$t = 200$ μ et nous savons, par les considérations précédentes, que cette valeur est exacte à 5 o/o près. L'erreur résultant sur i est :

$$\Delta i = \frac{t \cdot l_m}{t^2 + l_m^2} \left(\frac{\Delta t}{t} + \frac{\Delta l_m}{l_m} \right)$$

elle est maxima pour $l_m = t$. Cette maxima a pour valeur le même ordre de grandeur que $\Delta l_m / l_m$, soit 0,5 radian $= 3^o$ environ.

c) *Angle d'incidence* θ *de la trajectoire.* — Prenons pour direction de référence le grand côté de la plaque et définissons l'angle d'incidence θ par rapport à cette direction. Nous avons entre α, i et θ la relation suivante :

$$\cos \theta = \cos \alpha . \cos i$$

l'erreur sur θ est en général plus grande que celle sur α et i.

d) *Angle azimutal* φ. — C'est l'angle du dièdre formé par le plan de l'émulsion et le plan contenant la trace et une direction verticale :

$$\tan \varphi = \frac{t}{l . \sin \alpha} = \frac{\tan i}{\sin \alpha}.$$

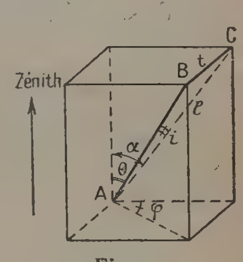


Fig. 10.

Les différentes grandeurs géométriques que nous avons définies plus haut sont représentées sur la figure 10. Nous avons pris le plan du papier pour plan de l'émulsion. La trace est représentée par AB, sa projection sur le plan de l'émulsion est $l = AC$, $BC = t$ est l'épaisseur de l'émulsion.

IV. — Détermination de Z.

Nous ne nous occupons pas du cas où l'on connaît le parcours restant R, dans ce cas la mesure de Z se fait facilement ; du reste, ceci comprend seulement 8 o/o des mesures totales effectuées. Nous nous bornons donc au cas où la trace traverse le paquet des plaques ; il nous faut examiner comment on peut déterminer le parcours r (en g./cm²) observé dans le paquet de plaques et mesurer les densités des rayons-δ aux extrémités de r.

Désignons par N_e le nombre d'émulsions traversées par la trace, et par d_e la densité de l'émulsion. Si N_V et d_V désignant les quantités correspondantes pour le verre du support, nous avons :

$$r = \frac{N_e . t\, d_e}{\sin i} + \frac{N_V . a . d_V}{\sin i}$$

a étant l'épaisseur de verre du support.

Pour les émulsions Ilford G5 que nous utilisons dans notre expérience, nous avons, d'après la notice de Ilford :

$$d_e = 3{,}89 \text{ g./cm}^3, \quad t = 200\ \mu, \quad a = 1{,}30 \text{ mm.}, \quad d_V = 2{,}5 \text{ g./cm}^3.$$

Il est possible d'estimer la précision avec laquelle ce parcours r est mesuré. Nous remarquons que N_e et N_V ne diffèrent que d'une unité

ou deux au maximum. Comme $a = 6{,}5\ t$, c'est le second terme qui l'emporte dans l'évaluation de r. Négligeons donc le premier terme dans le calcul de l'erreur sur r, nous trouvons :

$$\frac{\Delta r}{r} \simeq \frac{l_m}{t^2 + l_m^2}\left(\frac{\Delta t}{t} + \frac{\Delta l_m}{l_m}\right).$$

La valeur de la fraction devant la parenthèse croît avec l_m et a pour limite I. Il s'ensuit que l'erreur sur r est inférieure à $2\Delta t/t$ soit 10 o/o.

Toutefois, cette erreur n'est pas importante dans la mesure de Z sous réserve que r soit assez grand, car les différentes courbes du réseau de n en fonction de Z (1re Partie, fig. 7) ont une pente très faible dans la région de R où nous nous plaçons, une faible variation de r ne permet pas de passer d'une courbe du réseau de cote Z à celle de cote $Z \pm 1$. Ceci est d'autant plus vrai qu'il s'agit des noyaux de Z moyens.

Pour déterminer les valeurs les plus probables de densités des n_1 et n_2 aux extrémités du parcours r, nous pouvons procéder de la façon suivante : nous mesurons les densités moyennes des rayons-δ dans les émulsions séparées successivement par deux verres du support en contact. Nous traçons le diagramme de n moyenne en fonction de parcours, puis nous essayons de tracer la courbe moyenne d'après laquelle on peut déduire les valeurs les plus probables de n_1 et n_2 correspondant aux extrémités de r.

V. — Evaluation de l'énergie cinétique E à l'entrée de l'émulsion.

En mesurant Z d'une trace traversant le paquet de plaques par la méthode que nous venons de décrire, nous déterminons en même temps les parcours restants R_1 et R_2 relatifs à deux extrémités de r : $R_1 - R_2 = r$ (Cf. Ire Partie, § 8). Dans les cas favorables tels que $r > 10$ g./cm², il est possible de trouver les valeurs de R_1 et R_2 à moins de 5 o/o près, ce qui est très satisfaisant.

Connaissant la charge Z et le parcours R de la trajectoire du noyau, on peut en déduire la vitesse βc et l'énergie cinétique par nucléon d'après les courbes de Rossi-Smith (fig. 3).

Il faut cependant nous rappeler que nous avons supposé dans ces calculs la masse M du noyau liée à Z par la relation simplifiée $M = 2ZM_0$ (M_0, masse d'un nucléon). La valeur du parcours réduit Z^2R/Mc^2 ainsi calculée l'est par excès, il en est de même pour β et E/nucléon. Mais l'erreur résultante sur E, en calculant de cette manière, n'est pas significative ; il y a compensation en partie des

erreurs variant dans des sens opposés. Considérons l'exemple suivant : $R = 10$ g./cm², $Z = 10$ (néon) ; on a quatre isotopes de nombres de masse $A = 20$, 21, 22 et 23, nous trouvons pour ces isotopes les valeurs rigoureuses de E résumées dans le tableau suivant :

TABLEAU III

Nombre isotopique I	Nombre de masse A	Parcours réduit $\frac{Z^2R}{Mc^2}\left(\frac{g/cm^2}{10^9\ ev.}\right)$	Energie/nucléon en 10^9 ev.	Energie 10^9 ev.
0	20	54,0	0,28	5,60
1	21	51,2	0,26	5,48
2	22	49,0	0,25	5,50
3	23	46,8	0,24	5,51

Nous voyons que les valeurs de E correspondant aux différentes valeurs de I ne diffèrent pas beaucoup les unes des autres, et que l'incertitude maxima résultant de l'hypothèse simplificatrice $I = 0$ pour calculer E sera de l'ordre de 2 o/o.

VI. — Energie cinétique E_0 à l'entrée de l'atmosphère.

Pour calculer E_0 il faut connaître le parcours restant R_0 du noyau compté à partir du sommet de l'atmosphère. Ce parcours s'obtient en ajoutant au parcours restant R du noyau à l'entrée de l'émulsion celui r_a dans l'atmosphère. Cette dernière valeur peut être calculée à partir de la masse d'air située au-dessus du paquet de plaques et de l'angle d'incidence de la trajectoire du noyau par rapport à la direction verticale.

Mais il n'est pas possible de trouver les données exactes sur ces deux valeurs. Car nous ne pouvons pas connaître la hauteur du paquet de plaques au moment où un noyau entrait dans l'émulsion, ni repérer la direction exacte de la verticale lorsque le paquet de plaques était exposé en haute altitude.

Nous nous contentons de prendre pour masse d'air située au-dessus des plaques celle correspondant au plafonnement des ballons. Le vol réel des ballons étant légèrement supérieur au palier de plafonnement la valeur de R_0 ainsi calculée donne une limite supérieure, il en est de même pour E_0.

Pour la direction verticale, on peut prendre celle du grand côté de plaque, laquelle a été soigneusement vérifiée au moment de l'emballage des plaques. Nous supposons qu'elle s'est encore maintenue à

TABLEAU IV

Numéro de trace	Nombre de plaques traversées	Longueur dans l'émulsion en μ	Inclinaison i	Angle avec le bord vertical α	Angle azimutal φ	Incidence θ	Charge		A l'entrée de l'émulsion		A l'entrée de l'atmosphère	
							Z	Erreur	β	E (10^9 ev.)	β_0	E_0 (10^9 ev.)
1	4	2 400	+ 19°30	+ 72°30	+ 22°	73°	4	1	0,48	1,04	0,80	4,90
2	1	6 500	+ 1°40	— 53	+ 2	53	5	1	0,40	0,82	0,83	7,40
3	2	2 740	+ 8°20	+ 25	+ 19	26	5	0	0,33	0,53	0,77	5,30
4	2	4 850	— 4°40	— 6°7	+ 5	67	5	1	0,41	0,87	0,87	9,5
5	2	3 060	— 3°50	+ 10	— 20	10	5	1	0,37	0,71	0,77	5,3
6	8	3 010	+ 30°20	+ 52	+ 37	38	5	1	0,46	1,2	0,84	7,9
7	12	4 560	— 32	+ 43°30	— 42	52	5	1	0,52	1,5	0,83	7,4
8	2	5 300	— 4°30	+ 2,°30	— 9	28	6	1	0,43	1,23	0,79	7,1
9	2	7 600	— 3	+ 12	— 12	12	6	0	0,45	1,33	0,66	7,9
10	2	12 400	+ 1°20	+ 42	+ 2°10	42	6	1	0,54	2,1	0,74	8,9
11	12	3 700	+ 40	— 42	— 50	55	6	1	0,57	2,4	0,86	10,6
12	12	5 450	— 26°30	— 25	+ 50	35	6	1	0,61	2,88	0,83	8,9
13	4	2 490	+ 18°30	+ 58	+ 22	60	6	1	0,48	1,56	0,87	11,3
14	6	3 200	+ 22°10	+ 27	+ 42	35	6	1	0,45	1,50	0,82	8,4
15	11	3 530	+ 38°50	+ 24	+ 63	45	6	1	0,62	3,0	0,84	9,5
16	5	4 700	+ 12°20	+ 32°30	+ 22	33	6	1	0,58	2,52	0,83	8,8
17	6	2 890	+ 24	— 43	— 48	51	6	1	0,48	1,56	0,84	9,5
18	14	3 800	+ 39°30	— 22°30	— 65	46	6	1	0,57	2,40	0,84	9,5
19	2	5 860	+ 3	+ 24	+ 9	27	7	1	0,50	2,52	0,84	12,6
20	2	6 570	+ 3°30	— 50	— 5	50	7	0	0,49	1,90	0,86	12,3
21	16	4 630	+ 43°40	+ 42	+ 55	58	7	1	0,59	3,80	0,94	24,7
22	28	7 540	— 46°30	+ 7	— 83	47	7	1	0,66	4,35	0,87	13,2

25	10	4 040	[illegible]	[illegible]	— 49	[illegible]	7	1	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
26	2	1 290	— 18°10	+ 73	— 94	74	7	1	0,35	0,88	0,93	21,9
27	4	3 610	— 16	+ 55	— 46	56	7	1	0,50	1,96	0,88	14,1
28	2	9 770	— 2°20	— 15°30	— 71	23	8	1	0,61	3,84	0,85	13,6
29	2	5 480	— 4°10	— 27	+ 9	27	8	1	0,50	2,52	0,84	12,6
30	6	3 820	+ 24°40	+ 13	+ 64	27	8	2	0,64	4,32	0,85	13,4
31	12	4 030	+ 29°50	+ 52	+ 47	57	8	1	0,61	3,84	0,92	21,6
32	10	3 020	+ 41°30	— 8	— 33	48	8	1	0,52	2,40	0,88	16,2
33	2	6 750	— 3°20	— 31	+ 49	31	8	1	0,46	1,92	0,85	13,4
34	2	10 500	+ 2°20	— 31°30	— 4	32	8	1	0,49	2,16	0,85	13,4
35	6	3 100	— 23°20	+ 26	— 45	34	8	1	0,58	3,36	0,86	14,1
36	11	4 190	+ 29	+ 35°30	+ 50	51	8	1	0,65	4,80	0,89	16,2
37	7	6 470	— 12°30	— 11°30	+ 48	15	8	1	0,65	4,80	0,85	13,4
38	7	4 670	+ 17°20	+ 31	+ 31	35	8	1	0,61	3,84	0,85	13,4
39	16	4 680	— 13°30	— 44	+ 54	59	8	1	0,61	3,84	0,89	17,3
40	1	19 000	+ 0°30	+ 48	+ 1	48	8	1	0,60	3,68	0,84	12,6
41	4	4 120	— 11°10	— 33	+ 20	35	8	1	0,55	2,88	0,85	13,4
42	11	3 650	+ 37°30	+ 59	+ 42	66	8	1	0,59	3,52	0,92	21,6
43	9	5 000	— 21°10	+ 7°30	— 71	23	8	1	0,61	3,84	0,85	13,4
44	6	3 350	— 1	— 68	+ 1	68	8	1	0,57	3,2	0,92	21,6
45	1	23 500	0	— 82	0	82	8	1	0,75	7,7	0,97	48,0
46	24	92 000	+ 31°30	— 16	— 66	34	9	1	0,71	6,85	0,89	19,4
47	10	5 900	+ 19°50	— 23°30	— 43	30	9	1	0,66	5,60	0,87	17,1
48	6	5 670	+ 12°30	+ 27°30	+ 26	30	9	1	0,57	3,6	0,87	17,1
49	6	4 070	+ 17°10	+ 48	+ 23	50	9	1	0,55	3,24	0,87	17,1
50	6	7 170	— 9°30	— 13	+ 33	17	9	1	0,63	5,32	0,87	17,1
51	12	7 640	+ 18°20	+ 13°30	+ 54	23	9	1	0,67	5,92	0,87	17,1
52	10	4 000	— 30°10	— 37	+ 36	32	9	1	0,60	4,10	0,91	22,3
53	4	1 890	+ 25	+ 2	+ 86	25	10	2	0,60	4,60	0,87	19,0
54	8	3 160	+ 33°40	— 46	— 43	55	10	1	0,58	4,20	0,93	26
55	10	3 950	+ 30°30	+ 40	+ 42	48	10	1	0,61	4,80	0,90	23,2
56	6	2 830	+ 32°30	— 27	— 55	41	10	1	0,55	4,80	0,81	13,2
57	28	7 800	+ 45°50	— 6	— 56	46	10	1	0,74	8,8	0,91	24,8
58	12	5 790	+ 28	+ 29°30	+ 47	38	10	1	0,63	6,0	0,89	20,2
59	5	5 130	— 19°00	— 39°30	+ 28	43	10	1	0,58	4,2	0,89	20,2
60	8	3 000	— 32°50	— 31	+ 52	46	11	1	0,52	3,3	0,89	23,8
61	3	4 030	+ 10°20	— 34	— 18	36	11	2	0,73	9,3	0,90	25,6

TABLEAU IV *(suite)*

Numéro de trace	Nombre de plaques traversées	Longueur dans l'émulsion en μ	Inclinaison i	Angle avec le bord vertical α	Angle azimutal φ	Incidence θ	Charge		A l'entrée de l'émulsion		A l'entrée de l'atmosphère	
							Z	Erreur	β	E (10⁹ ev.)	β_0	E_0 (10⁹ ev.)
62	6	4 690	+ 14°30	+ 30°	+ 27°	33°	11	1	0,63	5,8	0,88	22,2
63	4	6 630	+ 6	+ 25	+ 16	27	11	1	0,69	7,8	0,87	20,9
64	10	5 170	+ 28°40	— 32	— 38	38	11	2	0,73	9,25	0,91	27,3
65	26	6 800	+ 49°40	+ 10	+ 34	51	11	1	0,69	7,82	0,92	29,7
66	18	3 810	+ 50°40	— 41	— 46	61	11	1	0,67	7,26	0,93	34,3
67	14	4 250	+ 41°40	— 39	— 55	51	11	1	0,60	5,07	0,88	22,2
68	20	8 060	— 29°50	— 4	+ 83	30	11	1	0,75	10,3	0,96	25,5
69	23	6 600	+ 36°00	— 7	— 81	37	11	1	0,76	11	0,91	27,3
70	14	5 760	— 29°10	— 23°30	+ 54	37	11	1	0,70	8,15	0,90	25,5
71	8	6 230	— 14°50	— 23°30	+ 46	28	11	1	0,72	8,80	0,90	25,5
72	3	2 830	— 11°50	— 69	+ 66	70	11	1	0,63	5,98	0,95	44,1
73	2	5 000	+ 4°30	— 19	— 12	20	11	1	0,50	3,08	0,87	20,9
74	2	12 840	— 1°15	+ 5°30	— 18	8	11	1	0,61	5,23	0,87	20,9
75	10	4 070	+ 29°30	— 36°30	— 44	46	11	1	0,71	8,37	0,92	29,7
76	1	4 500	— 2°30	— 38	+ 36	39	11	1	0,46	2,54	0,89	23,8
77	6	2 900	+ 24°30	— 10	— 29	60	12	1	0,62	6,0	0,93	37,5
78	3	9 000	— 38°40	— 37	+ 46	51	12	1	0,46	2,90	0,93	37,5
79	10	3 440	+ 35°40	— 8	— 36	37	12	1	0,63	6,5	0,90	27,8
80	6	3 010	+ 23°20	+ 55	+ 28	58	12	1	0,66	7,5	0,93	36,8
81	6	3 400	— 20°40	+ 52	— 26	55	12	1	0,63	6,5	0,93	36,8
82	6	2 140	— 39°50	+ 68	— 43	72	12	1	0,61	5,28	0,96	50,8
83	9	5 950	— 17°30	— 27	+ 35	32	12	1	0,72	9,6	0,91	20,8

87	6	8 200	— 7°50	— 5	+ 58	9	13	1	0,81	17,2	0,93	40,5
88	14	3 850	— 42°10	+ 51	— 59	62	13	1	0,85	7,7	0,94	46
89	4	5 650	— 8	+ 22	— 21	23	13	1	0,65	7,7	0,89	28
90	8	5 530	— 16°30	+ 3	— 80	17	14	0	0,69	9,8	0,91	33,9
91	10	4 630	+ 25°30	+ 27	+ 46	36	14	2	0,79	16,6	0,93	43,5
92	7	4 270	— 19°10	+ 40	— 33	44	14	1	0,67	5,72	0,93	43,7
93	4	2 600	+ 18°30	+ 33	+ 32	37	14	1	0,62	7,0	0,90	32,5
94	7	6 200	— 11°20	+ 16°30	— 45	20	14	1	0,77	14,7	0,92	37,8
95	8	4 220	— 22	— 36	+ 35	42	15	1	0,68	10,2	0,92	40,5
96	8	2 160	+ 32°30	— 61	— 39	66	15	1	0,63	15,4	0,96	69,6
97	14	7 820	+ 21	+ 7	+ 73	23	15	1	0,81	19,8	0,93	46,9
98	9	4 890	+ 21°30	+ 40	+ 32	43	15	2	0,70	11,1	0,93	46,9
99	2	12 420	+ 1°50	+ 34	+ 3	34	15	1	0,65	8,9	0,92	40,1
100	8	4 400	+ 21	+ 37	+ 47	48	15	1	0,74	13,2	0,93	47
101	10	8 170	— 14°10	— 10	+ 54	15	16	1	0,75	15	0,94	56,6
102	7	3 910	— 21	+ 43	— 34	47	16	1	0,74	14,1	0,93	49,8
103	14	4 430	+ 39	— 37	— 34	51	16	1	0,74	14,1	0,94	56,6
104	14	6 270	+ 26°30	— 7	+ 76	27	16	1	0,79	18,9	0,93	49,8
105	20	8 470	— 28°40	+ 7	— 77	29	16	1	0,77	16,9	0,93	50
106	4	4 160	+ 11	+ 23	+ 27	24	16	1	0,63	8,7	0,91	39,7
107	5	3 440	— 17	— 46	+ 23	48	16	1	0,69	11,4	0,93	50
108	6	3 630	+ 19°10	+ 54	+ 81	41	16	1	0,73	12,8	0,93	50
109	6	3 350	+ 21	— 66	— 47	68	16	2	0,67	10,6	0,96	74
110	14	3 770	+ 48°30	+ 80	+ 49	83	17	3	0,80	21	0,995	360
111	3	5 500	+ 24	+ 38	+ 36	46	18	1	0,62	10,5	0,96	97
112	11	4 700	+ 28°10	— 33	— 44	67	20	1	0,79	23,6	0,97	120
113	8	2 220	— 45	— 37	+ 55	40	21	1	0,62	10,5	0,96	97
114	24	7 580	— 39	— 4	+ 85	40	21	1	0,87	39,8	0,96	97
115	18	6 630	+ 32°50	— 8	— 78	34	21	0	0,76	21,0	0,94	74
116	10	7 400	— 15°40	+ 7	— 66	17	24	1	0,85	40,2	0,95	98
117	6	3 130	+ 22°40	+ 50	+ 29	53	26	2	0,63	15,0	0,96	119
118	14	6 400	+ 26	— 15	— 62	30	26	3	0,99	30,7	0,96	119
119	4	10 6[illegible]0	+ 4°20	+ 5	+ 41	6	26	1	0,80	32,3	0,[illegible]5	107
120	16	6 460	+ 32°10	+ 4	+ 50	33	26	1	0,82	36,4	0,96	119
121	7	3 340	— 24°50	— 20	+ 54	31	28	2	0,77	31,4	0,96	130
122	6	1 985	— 37°50	— 50	+ 49	62	29	2	0,72	33,8	0,97	174
123	12	3 300	— 42°10	+ 3	— 56	47	34	2	0,74	29,1	0,96	147

peu de chose près pendant le plafonnement des ballons. Ceci peut être regardé comme vrai à 10° près. Puisque nous avons observé qu'il y a des traces faisant des angles supérieurs à 80° par rapport au grand côté des plaques et que leur sens de parcours est bien dirigé de haut vers le bas, ceci nous amène à la conclusion que le balancement du paquet de plaques, pendant le plafonnement, ne dépasse probablement pas 10°.

VII. — Résultats.

Nous avons examiné 24 plaques et avons reconstitué 123 traces de noyaux lourds de $Z > 2$. Les mesures effectuées sur ces traces sont résumées dans le tableau IV.

Les erreurs sur Z dues à l'incertitude des mesures sont indiquées dans le tableau comme limites supérieures. Celle due à la méthode même que nous avons discutée à la première partie n'a pas été retenue.

Les angles α, i et φ ont été mesurés algébriquement selon la convention suivante : on prend un système d'axes de référence orientés à droite avec OZ dirigé vers le nadir, OY normal au plan de l'émulsion et dirigé dans le sens croissant des numérotés des plaques dans l'ordre de l'emballage et OX une droite du plan de l'émulsion pour compléter le trièdre. Alors, on prend pour signe de l'angle α celui de la projection sur OX de la trajectoire du noyau et pour signe de l'angle i celui de la projection sur OY. Enfin, le signe de φ est indiqué par la relation $\tan \varphi = \tan i / \sin \alpha$.

VIII. — Proportion de traces non identifiées.

Parmi les traces repérées dans notre dépouillement systématique, il y en a une certaine proportion que l'on n'a pas pu utiliser dans les mesures. Ce sont celles qui passent dans les régions toutes proches des coins des plaques et qui ont traversé quelques plaques seulement; leurs parcours ne sont pas suffisamment grands pour permettre des mesures précises de Z.

Nous pouvons estimer cette proportion de la manière suivante : Le nombre moyen de tronçons observés par plaque est de 57. Le nombre total de tronçons utilisés dans les 123 mesures est de 1 049, lesquels sont répartis sur 24 plaques, donc le nombre moyen de tronçons par plaque utilisés dans nos mesures est de $1\,049/24 \simeq 45$. D'où la proportion de traces non identifiées est de l'ordre de 12/57 soit 21 o/o.

Au point de vue statistique, ceci ne fausse pas nos mesures effectuées, seulement la surface utile de l'émulsion doit être considérée comme réduite de 20 o/o de celle examinée.

TROISIÈME PARTIE

DISCUSSION DES RÉSULTATS

I. — Distribution angulaire.

Nous pouvons évaluer le flux des noyaux lourds au sommet de l'atmosphère d'après la distribution angulaire par rapport à la verticale des traces des noyaux lourds observés dans le paquet de plaques.

Désignons par $I(\theta)$ le nombre de noyaux lourds par centimètre carré, par seconde et par stéradian correspondant à la direction d'incidence θ, par S la surface de l'émulsion et par T le temps d'exposition. Le nombre de noyaux lourds arrivant dans une direction comprise entre θ et $\theta + d\theta$ et faisant avec le plan d'émulsion un angle i (fig. 11) est $I(\theta) \mid S \sin i \mid T d\Omega$ en désignant par $d\Omega$ l'angle solide compris entre les deux cônes d'ouverture θ et $\theta + d\theta$ et les plans azimutaux φ et $\varphi + d\varphi$, φ étant l'angle que forme le plan de l'émulsion avec le plan défini par la trajectoire et la direction verticale (voir fig. 10). On a $d\Omega = \sin \theta d\theta d\varphi$. D'autre part, $\sin i = \sin \theta \sin \varphi$ d'où on déduit le nombre de noyaux lourds dont l'angle d'incidence est compris entre θ et $\theta + d\theta$:

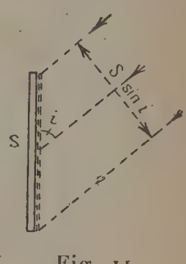


Fig. 11.

$$dN = \int_{\varphi=0}^{\varphi} STI(\theta) \sin^2 \theta \mid \sin \varphi \mid d\theta d\varphi.$$

L'intégrale est faite par rapport à l'angle φ et la limite supérieure de cette intégrale dépend de la longueur minima $l_{\min.}$ des projections des tronçons dans le plan de l'émulsion que l'on a fixée pour repérer les tronçons des traces dans les différentes émulsions.

Si nous comptons toutes les traces, φ peut prendre toutes les valeurs correspondant aux différentes positions du plan azimutal. Alors nous avons :

$$dN = 4STI(\theta) \sin^2 \theta d\theta \int_0^{\pi/2} \sin \varphi d\varphi = 4STI(\theta) \sin^2 \theta d\theta.$$

Comme loi de variation de $I(\theta)$ nous admettons que les noyaux lourds sont répartis d'une manière isotrope au sommet de l'atmosphère à raison de I_0 noyaux/cm²/sec./stéradian. Le nombre de noyaux lourds

arrivant dans le paquet de plaques sous l'incidence θ après avoir traversé $L/\cos\theta$ g./cm² d'air sera alors :

$$I(\theta) = I_0 e^{-\frac{L}{\Lambda \cos\theta}}$$

d'où Λ (en g./cm²) est la valeur globale du libre parcours moyen des noyaux lourds dans l'atmosphère :

$$dN = 4STI_0 e^{-\frac{L}{\Lambda \cos\theta}} \sin^2\theta d\theta.$$

Remplaçant les d par des Δ nous trouvons :

$$\log \frac{\frac{\Delta N}{\Delta\theta}}{\sin^2\theta} = \log (4STI_0) - \frac{L}{\Lambda \cos\theta}.$$

Si donc nous traçons le graphique de $\log \frac{\Delta N/\Delta\theta}{\sin^2\theta}$ en fonction de $1/\cos\theta$ pour les valeurs de θ augmentant régulièrement de $\Delta\theta$, nous trouverons une ligne droite dont la pente donne la valeur de L/Λ et, par suite, le libre parcours moyen Λ des noyaux lourds dans l'atmosphère connaissant la masse d'air L au-dessus du paquet de plaques, et l'ordonnée à l'origine nous permet de calculer le flux I_0 au sommet de l'atmosphère.

II. — Vérification expérimentale.

Nous avons fait le tracé du graphique avec les traces que nous avons observées dans la présente série de mesures, nous avons pris pour intervalle $\Delta = 10°$. La distribution angulaire ainsi trouvée est résumée dans le tableau suivant : les deux groupes de valeurs de Log figurées dans le tableau sont celles correspondant aux valeurs de ΔN compte tenu des écarts standard.

Tableau V

θ	10	20	30	40	50	60	70	80	90
ΔN . . .	3	10	16	33	22	20	9	4	1
$\log \frac{\frac{\Delta N}{\Delta\theta}}{\sin^2\theta}$.	8,20 6,90	7,09 6,40	6,50 6,00	6,54 6,02	5,77 5,13	5,34 4,92	4,45 3,77	3,67 2,55	2,46
$\frac{1}{\cos\theta}$ . . .	1,015	1,025	1,10	1,22	1,41	1,74	2,88	3,96	11,49

D'après le graphique, nous voyons que la vérification de la relation établie ci-dessus est assez satisfaisante. Il s'ensuit que l'hypothèse d'une répartition isotrope des noyaux lourds primaires au sommet de l'atmosphère n'est pas contradictoire avec les résultats expérimentaux.

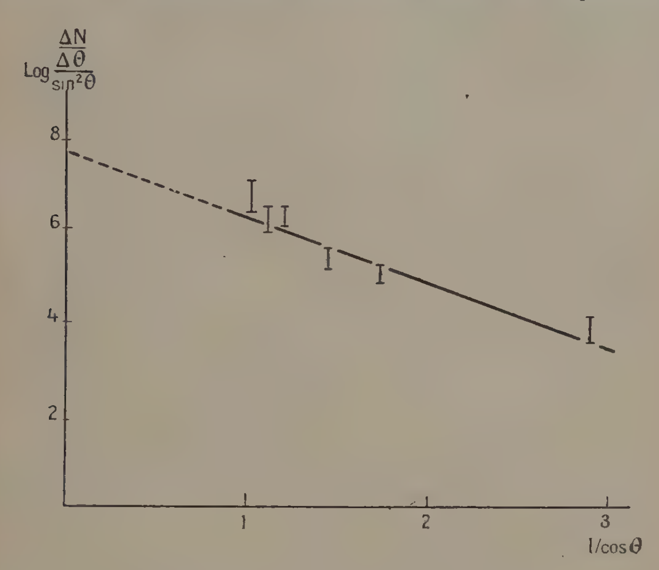


Fig. 12. — Distribution angulaire.

Par la méthode des moindres carrés, nous avons déterminé les paramètres d'une droite qui se rapproche le plus des points expérimentaux du diagramme. De cette droite nous déduisons les valeurs les plus probables du coefficient angulaire et de l'ordonnée à l'origine :

Coefficient angulaire . . .	$1,35 \pm 0,05$
Ordonnée à l'origine . . .	$7,66 \pm 0,05$

III. — Flux au sommet de l'atmosphère I_0 et libre parcours moyen Λ.

D'après les valeurs que nous venons de trouver, nous déduisons :

$$\log (4STI_0) = 7,66 \pm 0,05$$

d'où :

$$I_0 = \frac{2\,190}{4ST}.$$

Nous prenons pour temps T de l'exposition la durée de plafonnement : $T = 280$ minutes $= 16\,800$ secondes et pour S la surface de l'émulsion compte tenu de la proportion de surface non utilisée dans l'identification des traces (IIe Partie, § 8) : $S = 0,8 \times 2,5 \times 7,5 = 15$ cm². Mais nous devons aussi tenir compte du fait que l'empilement des plaques en paquet nous permet d'identifier plus de traces qu'avec une seule émulsion, comme le nombre moyen de traces traversant une émulsion est de 57, alors que nous devons identifier au moyen de 24 plaques en succession 123 traces. Nous devons donc, en première approximation, réduire les nombres indiqués plus haut dans le rapport de 57/123 pour calculer le flux I_0. Nous avons finalement :

$$I_0 = \frac{57}{123}\,\frac{2\,190}{1 \times 15 \times 16\,800} = (1,01 \pm 0,05) \times 10^{-3} \text{ noyau/cm}^2\text{/sec./stéradian.}$$

La valeur trouvée ici est comparable à celle de Bradt et Peters [1] dans leurs expériences effectuées à une latitude géomagnétique voisine de celle de notre expérience, mais à une altitude plus élevée. Nous remarquons que ce flux est le centième de celui des protons primaires mesuré au moyen de compteurs expédiés au sommet de l'atmosphère par des fusées [2].

La hauteur du plafonnement est de 55 g./cm², mais cette valeur n'est qu'une limite inférieure donnée par la capsule barométrique munie de la radio-sonde, puisque les contacts de transmission de signaux commandés par la capsule ne permettent pas d'apprécier les variations de pression inférieures à 5 mm. Hg, soit 7 g./cm². Donc, nous pouvons seulement indiquer un ordre de grandeur de Λ :

$$\Lambda \simeq 35 \text{ g./cm}^2.$$

Nous remarquons que le libre parcours moyen Z des noyaux lourds dans l'atmosphère est faible, ceci tient au fait que ces noyaux, dans leurs collisions avec les noyaux de l'air, disparaissent complètement et que la section efficace de collision est relativement grande. Pour l'instant, nous laissons de côté cette question que nous discuterons plus en détail dans la partie consacrée à l'effet nucléaire des noyaux lourds.

IV. — Spectre de Z.

En principe le spectre de Z des noyaux lourds observés à l'altitude correspondant à 55 g./cm² au-dessous du sommet de l'atmosphère ne représente pas celui des noyaux lourds primaires incidents ; en effet,

(1) Bradt et Peters. *Phys. Rev.*, 1939, **76**, 156.
(2) Gangnes, Jenkins et van Allen. *Phys. Rev.*, 1949, **75**, 57.

à cause de l'absorption par ionisation de l'air ainsi que des collisions nucléaires, les noyaux de Z plus grands disparaissent plus vite que ceux de Z plus faibles. Considérons, par exemple, les noyaux de

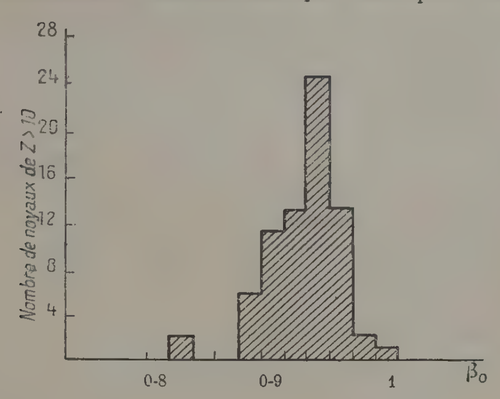


Fig. 13. — Spectre de β_0 des noyaux de $Z > 10$.

$\beta_0 = 0{,}85$ à l'entrée de l'atmosphère, le parcours restant réduit est $ZR^2/Mc^2 \simeq 300$ g./cm²/10⁹ ev., donc les noyaux de $Z > 10$ ne peuvent

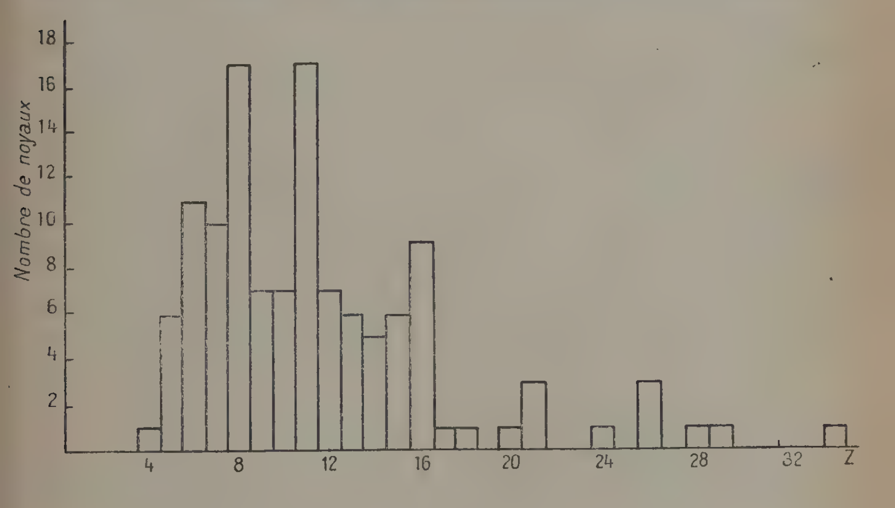


Fig. 14. — Spectre de Z.

pas traverser, à cause de l'ionisation seulement, une couche d'air de plus de 55 g./cm², par suite, ils ne peuvent pas arriver à 22 km. d'altitude même s'ils arrivent dans la direction verticale. Nous perdons donc,

dans les observations au-dessous de 22 km., des noyaux de $Z > 10$ et de vitesse $\beta_0 < 0{,}85$. Cependant, leur proportion ne semble pas très importante, car en examinant la distribution de β_0 des noyaux de $Z > 10$ (fig. 13), nous constatons que la plupart des noyaux ont un β_0 à l'entrée de l'atmosphère de l'ordre de 0,94 et que l'étalement de la courbe de part et d'autre de cette valeur de β_0 est assez petit, ce qui nous amène à penser que peu de noyaux de $Z > 10$ ont des vitesses βc inférieures à $0{,}84c$.

D'autre part, les noyaux lourds de faible Z (10) et de grande vitesse ont des densités de rayons-δ si faible, de l'ordre de 1 à 2 par 100 μ (pour les δ de parcours supérieur à 3 μ), que l'on peut facilement en laisser échapper dans le dépouillement. Ce défaut de l'efficacité de l'observation contrebalance celui sur les noyaux de $Z > 10$ que nous venons d'indiquer.

Ainsi nous pouvons penser que le spectre obtenu à 22 km. dans notre expérience (fig. 14) doit donner une allure, sinon exacte, du moins assez proche de celle du spectre des primaires lourds au sommet de l'atmosphère.

V. — Comparaison avec l'abondance des éléments des corps stellaires.

Le flux des noyaux lourds au sommet de l'atmosphère est à peu près égal au centième de celui des protons primaires (§ 3) et d'autre part, la proportion de l'hydrogène par rapport aux autres éléments de $Z > 2$ dans les corps stellaires est aussi de cet ordre de grandeur, ceci nous amène à comparer la répartition des noyaux lourds cosmiques avec celle des éléments des corps stellaires.

Comme la précision de mesures de Z par les rayons-δ ne nous permet pas de distinguer un élément de son voisin, il n'est pas possible d'évaluer les proportions exactes des différents noyaux figurés dans le spectre de Z (fig. 13). Ce qui nous paraît raisonnable, c'est de partager les noyaux observés dans notre expérience en plusieurs groupes en choisissant des limites de Z d'après les erreurs possibles de mesures. Comme corps stellaire de comparaison, nous prenons le τ du scorpion, les mesures spectroscopiques de l'abondance des éléments relatifs à cet astre ont été effectuées par Unsöld (1).

La comparaison de ces chiffres (Tableau VI) nous indique un fait frappant : les proportions de divers groupes des noyaux lourds primaires sont du même ordre de grandeur que celles du τ du scorpion.

(1) H. Brown. A Table of Relative Abundances of Nuclear Species. *Rev. of Modern Phys.*, 1949, 625.

TABLEAU VI

Eléments	Rayonnement cosmique primaire	τ du Scorpion (Unsöld)
$Z < 10$ C. N. O. . . .	49 à 65 o/o	56 o/o
$10 \leq Z \leq 20$	43 à 30 o/o	44 o/o
$Z > 20$ Cu, Fer. . . .	6 o/o	négligeable d'après l'auteur

VI. — Existence possible des noyaux lourds de Z > 26.

D'après les mesures astrophysiques, il a été trouvé que le fer est l'élément le plus lourd observé dans l'atmosphère stellaire. Nous pouvons nous demander s'il existe dans le rayonnement cosmique primaire des noyaux plus lourds que celui de fer. Parmi les 123 noyaux lourds mesurés nous avons observé un cas dans lequel la charge a été trouvée égale à 34 ± 2 (Planche I, trace n° 123), la trace a traversé 12 plaques et s'arrête dans le verre du support. On peut donc déterminer son parcours restant avec une erreur très faible ($6{,}5 \pm 0{,}2$ g./cm²). La précision de mesure de Z est donc très bonne, nous trouvons $Z = 34$, l'erreur totale de mesure, y compris celle provenant de l'incertitude de la méthode, est certainement inférieure à deux unités.

D'autre part, avec les plaques exposées dans d'autres séries d'expériences, nous avons aussi trouvé des noyaux notamment plus lourds que le fer, leurs traces ne s'arrêtant pas dans le paquet de plaques, mais leurs parcours observés sont assez longs pour nous permettre de fixer une limite inférieure à leurs charges, les valeurs ainsi trouvées dépassent 26.

Ainsi, il nous semble que le spectre de Z ne se limite pas au noyau de fer. Mais la proportion de tels noyaux doit être assez faible et probablement ne dépasse guère 1 o/o.

VII. — Effet géomagnétique.

Le cut-off géomagnétique terrestre à la latitude géomagnétique 51° N de notre expérience est, d'après les calculs de Vallarta [1] de $0{,}38\ A \times 10^9$ ev. pour les noyaux épluchés de leurs électrons périphériques de charge Z et le nombre de masse A arrivant suivant la direc-

[1] VALLARTA. *Phys. Rev.*, 1948, 74, 1837.

tion verticale. En examinant les valeurs des énergies cinétiques E_0 des noyaux lourds primaires à l'entrée de l'atmosphère, nous voyons qu'aucun des 123 noyaux trouvés ne possède une énergie E_0 inférieure au cut-off magnétique (fig. 15).

Ceci nous fournit une confirmation indirecte de l'hypothèse que nous

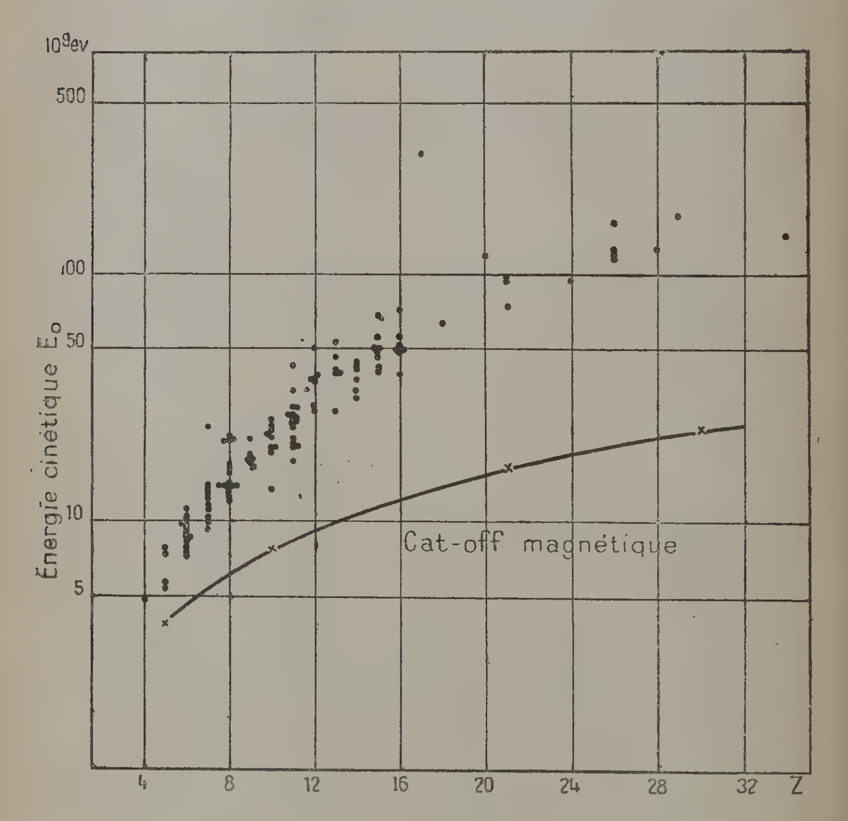


Fig. 15. — Spectre d'énergie E_0 en fonction de Z.

avons faite à propos de la méthode des rayons-δ (Cf. Ire Partie, § 2), à savoir que les noyaux primaires sont épluchés de leurs électrons périphériques dès leur entrée dans l'atmosphère.

Car s'il existait des noyaux primaires possédant en partie leurs électrons périphériques, le rapport de leur charge (effective) à la masse serait beaucoup plus petit que Z/M, par conséquent, ils seraient beaucoup moins sensibles au cut-off magnétique terrestre. De tels noyaux, même avec une faible vitesse, pourraient pénétrer dans

l'atmosphère. D'autre part, la perte d'énergie par ionisation étant proportionnelle au carré de la charge effective du noyau serait aussi beaucoup moins importante : leurs parcours restants seraient assez grands pour qu'ils puissent arriver à l'altitude de notre expérience. Alors on devrait observer, parmi les noyaux repérés dans les plaques, les noyaux s'arrêtant dans le paquet en proportion non négligeable, leurs charges mesurées devraient être assez faibles. Or, parmi les 123 traces étudiées, nous n'avons que 8 se terminant dans le paquet (n°s 22, 23, 32, 86, 90, 95, 115 et 123), elles montrent une augmentation d'ionisation très significative, lorsqu'on se rapproche de la fin de leur parcours, mais les charges mesurées sont plutôt élevées, ce qui exclut la possibilité de les considérer comme des noyaux partiellement épluchés de leurs électrons périphériques et de faible vitesse.

VIII. — Remarque sur le mécanisme d'accélération de Fermi.

Dans sa récente théorie (1) sur l'origine des rayons cosmiques, E. Fermi a proposé un mécanisme d'accélération des particules cosmiques dues aux collisions avec les champs magnétiques mobiles de l'espace interstellaire de la galaxie. Selon cette théorie (2), les noyaux d'oxygène ainsi accélérés sont animés d'une énergie cinétique à l'entrée de l'atmosphère supérieure à 1×10^9 ev./nucléon, et les noyaux de fer d'une énergie supérieure à 5×10^9 ev./nucléon.

A titre de vérification, comparons ces valeurs avec nos mesures. Parmi les noyaux du groupe de l'oxygène que nous avons trouvés ici, il y a seulement une petite proportion de l'ordre de 30 o/o qui ont une énergie cinétique supérieure à 10^9 ev./nucléon, mais il n'y a pas un noyau du groupe de fer atteignant la valeur 5×10^9 ev./nucléon. Comme nos valeurs de E_0 sont plutôt des limites supérieures, nous pensons donc que les résultats expérimentaux ne sont pas en accord avec les valeurs prévues par la théorie de Fermi, cet auteur a déjà noté les difficultés relatives aux noyaux lourds dans sa théorie.

IX. — Spectre d'énergie.

Nous essayons d'examiner la distribution de l'énergie cinétique par nucléon $\varepsilon_0 = E_0/A$ des noyaux à l'entrée de l'atmosphère. En raison de l'augmentation considérable de l'absorption de l'atmosphère quand l'angle d'incidence θ augmente, nous considérons d'abord la

(1) FERMI. *Phys. Rev.*, 1949, **75**, 1169.
(2) Congrès de Côme, 1949.

distribution suivant les valeurs de θ de 10 en 10 degrés, puis nous classons les noyaux d'après les valeurs de ε_0 que nous partageons en intervalles de $0,5 \times 10^9$ ev. Les résultats sont résumés dans le tableau à double entrée :

TABLEAU VII

ε_0 \ θ	10°–20°	20°–30°	30°–40°	40°–50°	50°–60°	60°–70°
$0,5 < \varepsilon_0 \leqq 1$	5	8	11	6	6	1
$1 < \varepsilon_0 \leqq 1,5$	3	4	15	8	6	
$1,5 < \varepsilon_0 \leqq 2$	1	3	1	6	6	4
$2 < \varepsilon_0 \leqq 2,5$	1	1	5	2	1	3
$2,5 < \varepsilon_0$						2

Pour tenir compte de l'absorption de l'atmosphère, nous multiplions les chiffres ci-dessus par des poids statistiques : $e^{L/\Lambda \cos \theta}$ avec : $\frac{L}{\Lambda} \simeq 1,35$ que nous avons déterminé plus haut, nous trouvons (¹) :

ε_0 (10^9 ev.)	1	1,5	2	2,5	
Nombre de noyaux (relatif)	241	278	223	131	49

Le spectre ainsi obtenu (fig. 16) présente une légère augmentation quand ε_0 croît de 1 à $1,5 \times 10^9$ ev., et il décroît très rapidement à partir de 2×10^9 ev.

Si l'on suppose que le spectre suit une loi de puissance pour $\varepsilon_0 \geqslant 2 \times 10^9$ ev. de la forme :

$$f(\varepsilon_0)d\varepsilon_0 = c \times \varepsilon_0^{-\gamma} d\varepsilon_0.$$

(¹) En réalité, il faut aussi tenir compte de la géométrie des émulsions, que nous avons négligée dans ces calculs.

On peut déterminer l'ordre de grandeur de la puissance γ et l'on trouve :

$$\gamma \simeq 2,9 \pm 0,2.$$

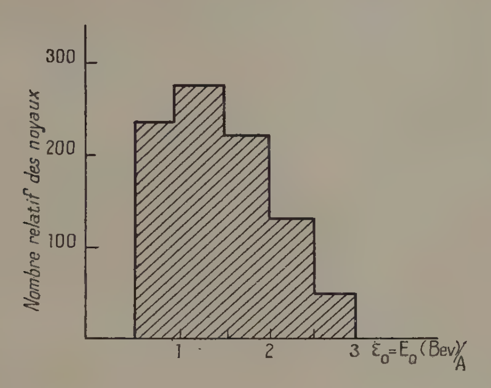


Fig. 16. — Spectre d'énergie par nucléon $\varepsilon_0 = E_0/A$.

QUATRIÈME PARTIE

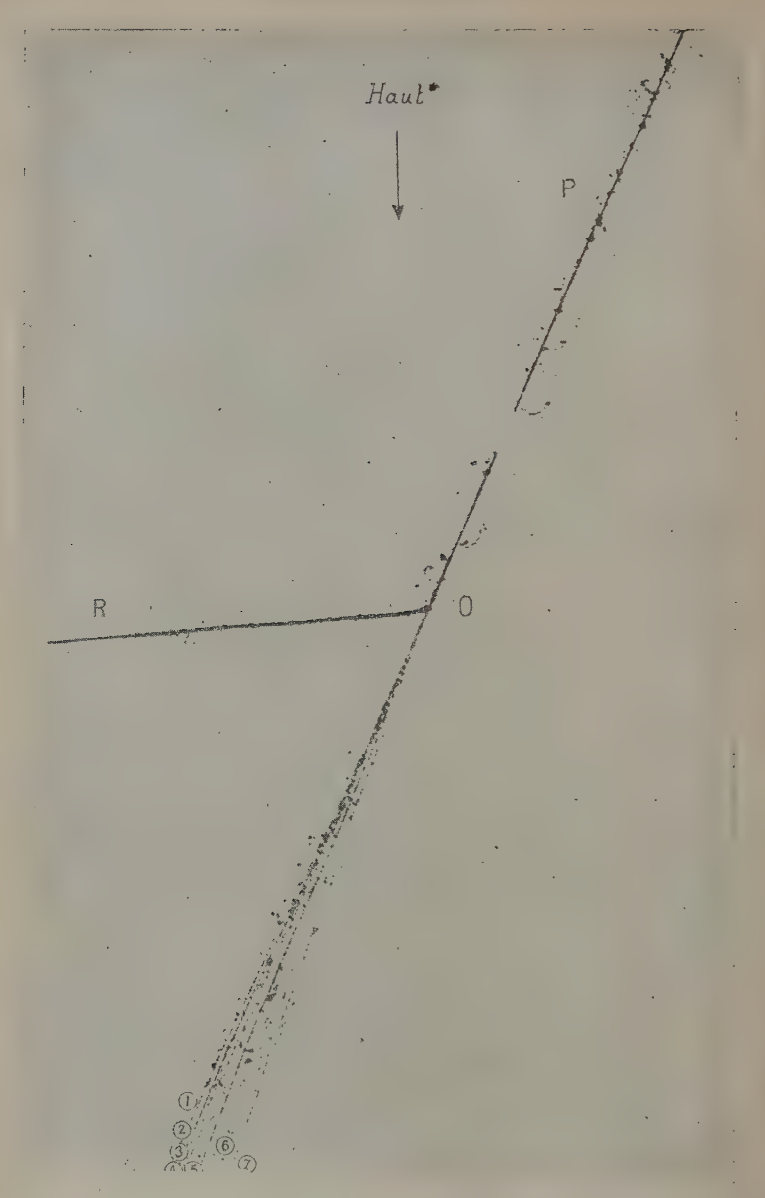
EFFETS NUCLÉAIRES

Nous avons observé dans cette série d'expériences et dans d'autres séries, plusieurs phénomènes nucléaires provoqués par des noyaux lourds lors de leur traversée de l'émulsion photographique [1]. Certains de ces phénomènes présentent une simplicité nous permettant d'en dégager quelques conclusions que nous allons exposer dans les pages qui suivent.

I. — Effet obus à balles.

Lorsqu'un noyau lourd subit une collision avec un noyau de l'émulsion, les deux se désintègrent. Si la vitesse du noyau incident est suffisamment grande et que l'énergie communiquée par lui au noyau heurté est faible, les particules émises au cours de la désintégration

[1] Les étoiles provoquées par les noyaux lourds primaires ont été représentées par Bradt et Peters d'une part, et par Friers, Lofgren et Oppenheimer d'autre part, dans leurs articles cités plus haut. *Phys. Rev.*, 1948, 1818 et 1829.



Cliché III. — *Effet obus à balles.* — Le noyau incident vient de la direction PO, il a pour $Z = 7$ et $\beta = 0{,}7$. Après collision avec un noyau de l'émulsion il se désintègre. Les sept particules numérotées de 1 à 7 sont collimatées dans un cône de 5°, elles sont les 7 protons constituant le noyau incident.

du noyau incident nous apparaissent projetés vers l'avant, en raison de la composition de vitesse, dans un cône d'ouverture très faible. Il est alors possible d'isoler les particules appartenant au noyau incident de celles du noyau heurté et d'étudier le mode de désintégration.

Voici un exemple illustrant ce cas (cliché 3). Le noyau incident vient de la direction PO, il rencontre un noyau de l'émulsion. Après la collision, les deux noyaux se désintègrent. On observe un fragment nucléaire épais OR et un pinceau très serré de sept particules dont l'ionisation est très faible.

Le noyau incident a traversé deux émulsions en regard. Le parcours observé est de 4 010 μ, soit 1,5 g./cm². Sur tout ce parcours, la densité des δ ne présente pas de variations significatives : nous pouvons dire en première approximation que le noyau est animé d'une vitesse voisine de celle correspondant au minimum d'ionisation, c'est-à-dire $\beta \simeq 0{,}7$, ce qui nous permet d'estimer Z d'après la relation $Z = \beta\sqrt{Kn}$. Nous trouvons $n = 2{,}8 \pm 0{,}2$ rayons-δ/100 μ en comptant les δ de longueur supérieure à 3 μ, compte tenu de la correction d'inclinaison ($\tan i = 0{,}14$) et de la contraction de la gélatine. La limite ainsi trouvée est de l'ordre de 7, l'énergie cinétique du noyau est au moins égale à 6×10^9 ev.

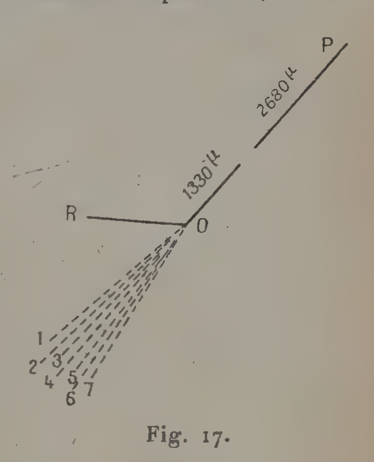


Fig. 17.

Comme traces que l'on peut attribuer au noyau heurté, nous n'avons observé que la trace OR qui fait un angle vrai de 87° avec l'axe du cône et apparaît comme une particule-α dont l'énergie est de l'ordre de quelques dizaines de millions d'électron-volts au maximum. Certes, nous pouvons laisser échapper les traces peu ionisantes (relativistes) émises dans une direction presque perpendiculaire au plan de l'émulsion ; mais la probabilité pour qu'une telle trace existe est très faible.

Nous allons examiner les particules du cône. Puisque leur nombre est précisément égal à la charge Z du noyau incident, il est légitime de les considérer comme sept protons faisant partie du noyau incident avant la collision. Les parcours de ces particules sont assez longs, compris entre 600 et 1 000 μ, on peut donc faire une bonne mesure de comptage des grains. Ce qui nous permet d'évaluer leurs ionisations par rapport à celle du minimum, laquelle correspond à 20,5 grains/100 μ. Enfin, on peut déduire d'après l'ionisation l'énergie

cinétique de la particule en utilisant les courbes théoriques donnant la perte d'énergie en fonction de l'impulsion [1]. Les résultats sont les suivants :

Particule du cône	Densité de grains par 100 μ	Ionisation par rapport au minimum	Energie (10^9 ev.)
N° 1	87 ± 3	4,2	83
2	73 ± 7	3,5	110
3	25 ± 5	1,2	800
4	21 ± 3	~ 1	~ 1 000
5	30 ± 5	1,4	500
6	100 ± 5	4,9	55
7	28 ± 2	1,36	550

L'énergie cinétique totale de ces particules est de l'ordre de 3 090 Mev. Pour tenir compte des neutrons nous convenons de doubler cette valeur. Ainsi nous trouvons pour énergie du noyau incident $E \gtrsim 6,2 \times 10^9$ ev. Cette valeur est en bon accord avec celle que l'on a déduite d'après la méthode des rayons-δ.

Ces considérations nous montrent que les mesures de Z effectuées au moyen de la méthode des rayons-δ sont satisfaisantes et que le coefficient K de la formule $n = Z^2/K\beta^2$ que nous avons déterminé empiriquement (Ire Partie, § 5) peut être considéré comme bien correcte.

Bien qu'il ne soit pas possible d'évaluer l'énergie cédée par le noyau incident au cours de la collision, elle ne doit pas être importante, car l'ouverture du cône est très faible 5° environ, ce qui montre que le transfert de l'impulsion subi par le noyau incident est très petit.

Enfin, nous pouvons nous demander s'il y a des mésons créés au cours de la collision du noyau incident avec le noyau heurté. En attribuant une des particules du cône à un méson, l'énergie cinétique correspondante ainsi que l'impulsion sont réduites dans le rapport de $\frac{285}{1850} = 1/6,5$. Mais il faut tenir compte de l'énergie de création du méson, par conséquent la valeur de l'énergie résultante reste à peu près la même, alors que l'impulsion résultante devient beaucoup plus petite pour être compatible avec la valeur de Z du noyau incident déduite d'après le comptage des rayons-δ.

Ainsi, nous pouvons dire qu'il n'existe probablement pas de méson

(1) Ces courbes nous ont été aimablement fournies par le professeur J. Wheeler. Ses calculs ont été publiés dans *Phys. Rev.*, 1941, **60**, 754.

créé au cours de la collision du noyau incident avec le noyau heurté. Ce résultat n'est pas en contradiction avec le fait que la vitesse d'un nucléon du noyau incident est de l'ordre de $0{,}7c$ et que la section efficace de production de méson pour $\beta = 0{,}7$ reste très petite.

II. — Energie d'excitation [1].

Pour évaluer les énergies d'excitation prises par chacun des deux noyaux en collision, nous pouvons imaginer qu'ils se traversent en plein et qu'ils s'excitent mutuellement par suite des chocs successifs que subissent les nucléons constituants des deux noyaux. Une partie de l'énergie cinétique du noyau incident sert alors à échauffer les deux noyaux, par suite chacun des deux noyaux s'évapore ; nous supposons essentiellement que les divers chocs entre les nucléons des noyaux en collision sont élastiques et qu'il n'y a pas de création de méson. Cette supposition nous paraît tout à fait légitime, puisque dans les phénomènes nucléaires observés dans l'émulsion, la vitesse du noyau incident ne dépasse jamais $0{,}8c$ pour laquelle la section efficace de création de méson rapportée à un nucléon, n'est qu'une fraction très petite de la section géométrique. D'ailleurs, d'un simple point de vue expérimental, il n'est pas nécessaire de faire intervenir la création de mésons dans l'ensemble des phénomènes observés.

Ecrivons les équations de collision. Désignons par m_1 la masse du noyau incident et par $\beta_1 c$ sa vitesse dans le système du laboratoire. Si m_2 est la masse du noyau heurté, la vitesse du centre de gravité du système formé par m_1 et m_2 est :

$$\beta_G = \frac{\beta_1}{1 + \frac{m_2}{m_1}\sqrt{1 - \beta_1^2}}.$$

Utilisant les lignes hyperboliques, on a pour les vitesses de m_1 et m_2 dans le système du centre de gravité :

$$\Theta_1 = \theta_1 - \theta_G$$
$$\Theta_2 = \theta_G$$

avec :

$$\theta_1 = \arg \operatorname{th} \beta_1 \qquad \theta_G = \arg \operatorname{th} \beta_G.$$

Désignons, d'autre part, par les lettres accentuées les mêmes quantités après collision, nous avons pour la conservation d'impulsion :

$$m_1 \operatorname{sh} \Theta_1' = m_2 \operatorname{sh} \Theta_2'. \qquad (1)$$

[1] Je tiens à remercier J. Heidmann pour la discussion à propos de ces calculs suggérés par M. Leprince-Ringuet.

Si e_1 et e_2 sont les énergies d'excitation (mesurées dans le système du centre de gravité) on a d'après le principe de conservation d'énergie :

$$m_1 \operatorname{ch} \Theta_1 + m_2 \operatorname{ch} \Theta_2 = m_1 \operatorname{ch} \Theta'_1 + e_1 + m_2 \operatorname{ch} \Theta'_2 + e_2. \qquad (2)$$

Pour trouver d'autres relations liant les Θ' et les énergies d'excitation, on peut utiliser la demi-ouverture ψ du cône dans lequel se trouvent les particules ionisantes du noyau incident après évaporation. Admettant que l'évaporation du noyau est isotrope dans le système du centre de gravité et que toutes les particules sont émises à la même vitesse $B' = \operatorname{th} \Theta'$, on trouve alors :

$$\sin \psi = \frac{B'}{\sqrt{1 - B'^2}} : \frac{\beta_G}{\sqrt{1 - \beta_G^2}} = \frac{\operatorname{sh} \Theta'}{\operatorname{sh} \theta_G} \qquad (3)$$

d'où l'énergie mise en jeu dans la désintégration du noyau incident :

$$e_1 = m_1 [\operatorname{ch} \Theta' - 1] + \text{énergie de liaison.} \qquad (4)$$

Enfin, on trouve pour l'énergie de l'étoile correspondant au noyau heurté :

$$e_2 = m_2 [\operatorname{ch} \Theta'_2 - 1] + \text{énergie de liaison.} \qquad (5)$$

Ainsi, a-t-on cinq équations pour cinq inconnues Θ'_1, Θ'_2, Θ', e_1 et e_2.

III. — Application.

L'effet obus à balles se prête très bien au calcul des énergies d'excitation que nous venons d'exposer. On peut connaître avec une bonne certitude la valeur m_1 de la masse du noyau incident ainsi que sa vitesse $\beta_1 c$ avant la collision. D'autre part, l'aspect asymétrique que présentent les trajectoires provenant des désintégrations des deux noyaux en collision nous permet de séparer facilement les particules du noyau incident de celles du noyau heurté. Enfin, dans certains cas favorables il est possible de déterminer la nature du noyau heurté ainsi que l'énergie de désintégration de ce noyau dans le système du laboratoire. On peut donc tenter de calculer les valeurs de e_1 et e_2 pour se rendre compte tout au moins de leurs ordres de grandeur.

Les calculs que nous avons faits sont relatifs au cas suivant (cliché IV, trace n° 45). Le noyau incident a un parcours dans l'émulsion de 23500 μ, ce qui correspond à 9,2 g./cm². La densité des rayons-δ ne présente pas de variations le long de ce parcours et l'on trouve $n = 2{,}5 \pm 0{,}2$ rayons-δ/100 μ (inclinaison $i \simeq 0$).

Dans le cône dont la demi-ouverture est de 6° environ, on a observé six particules. Les mesures d'ionisation sur ces particules sont :

TABLEAU X

Particules du cône	Ionisation par rapport au minimum	Nature de particule	Energie 10^6 ev.	Impulsion *cp* 10^6 ev.
N° 1	1,64	*p.*	380	920
2	1,40	*p.*	520	1 120
3	7,50	α	1 200	3 220
4	1,40	*p.*	520	1 120
5	7,61	α	1 120	3 100
6	1,40	*p.*	520	1 120

Les particules nos 3 et 5 ont une forte ionisation, laquelle ne présente pas d'augmentation après 4 000 μ (1,6 g./cm²), ce sont probablement des particules α. La charge totale de ces particules est donc 8. Ce chiffre est en excellent accord avec la valeur que l'on peut déduire de la densité de rayons-δ en admettant que le noyau incident est au minimum d'ionisation. La considération de l'impulsion et de l'énergie des particules du cône nous permet alors de trouver la vitesse du noyau incident au moment de la collision :

$$E = 6{,}20 \times 10^9 \text{ ev.} \qquad cp = 14{,}88 \times 10^9 \text{ ev.}$$

on trouve :

$$\beta \simeq 0{,}71.$$

Les particules provenant de l'évaporation du noyau heurté sont au nombre de 4 :

TABLEAU XI

Particules	Angle avec l'axe du cône	Ionisation par rapport au minimum	Nature
N° 7	52°	4	*p.*
8	95°	2,5	*p.*
9	156°	impossible de compter	α.
10	165°		α.

C'est donc probablement un noyau de carbone. L'énergie de l'étoile peut être estimée : les branches 9 et 10 étant peu rapides, leurs énergies sont négligeables devant celles des nos 7 et 8, l'énergie totale, en tenant compte des neutrons, doit être de l'ordre de 200 Mev.

Avec ces données expérimentales, on trouve en résolvant les équations précédemment écrites :

$$e_1 \simeq 190 \text{ Mev.}$$
$$e_2 \simeq 200 \text{ Mev.}$$

Evidemment ces valeurs ne sont que des indications, mais nous pouvons déjà nous former une idée de l'ordre de grandeur de l'excitation subie par chacun des deux noyaux en collision ; elle est relativement faible vis-à-vis de l'énergie cinétique des nucléons incidents.

Comparant ces valeurs avec celles observées dans les réactions nucléaires produites par les nucléons de 100 Mev. de Berkeley ($\beta = 0,43$) (1) nous voyons que les valeurs trouvées ici sont notamment plus faibles que celles de Berkeley. Ce fait est en accord avec le résultat de la théorie de diffusion des nucléons qui indique que la section efficace dépend du carré de la longueur d'onde associée aux nucléons incidents, par conséquent, elle varie en raison inverse de l'énergie des nucléons incidents.

IV. — **Etude d'une grande étoile.**

Dans une série d'émulsions photographiques exposées à une altitude de 25-30 km., L. Leprince-Ringuet et al. ont observé une grande étoile à 51 branches produite par un noyau lourd primaire (cliché 5). Les résultats essentiels que l'on peut tirer de cette étoile ont déjà fait l'objet d'une communication à l'Académie des Sciences (2) et une lettre à l'éditeur de *Physical Review* (3). Depuis nous avons refait la détermination de la charge Z du noyau incident, la précision atteinte est très satisfaisante. Nous nous contentons d'exposer ici, en détail, l'étude que nous avons faite sur cette étoile.

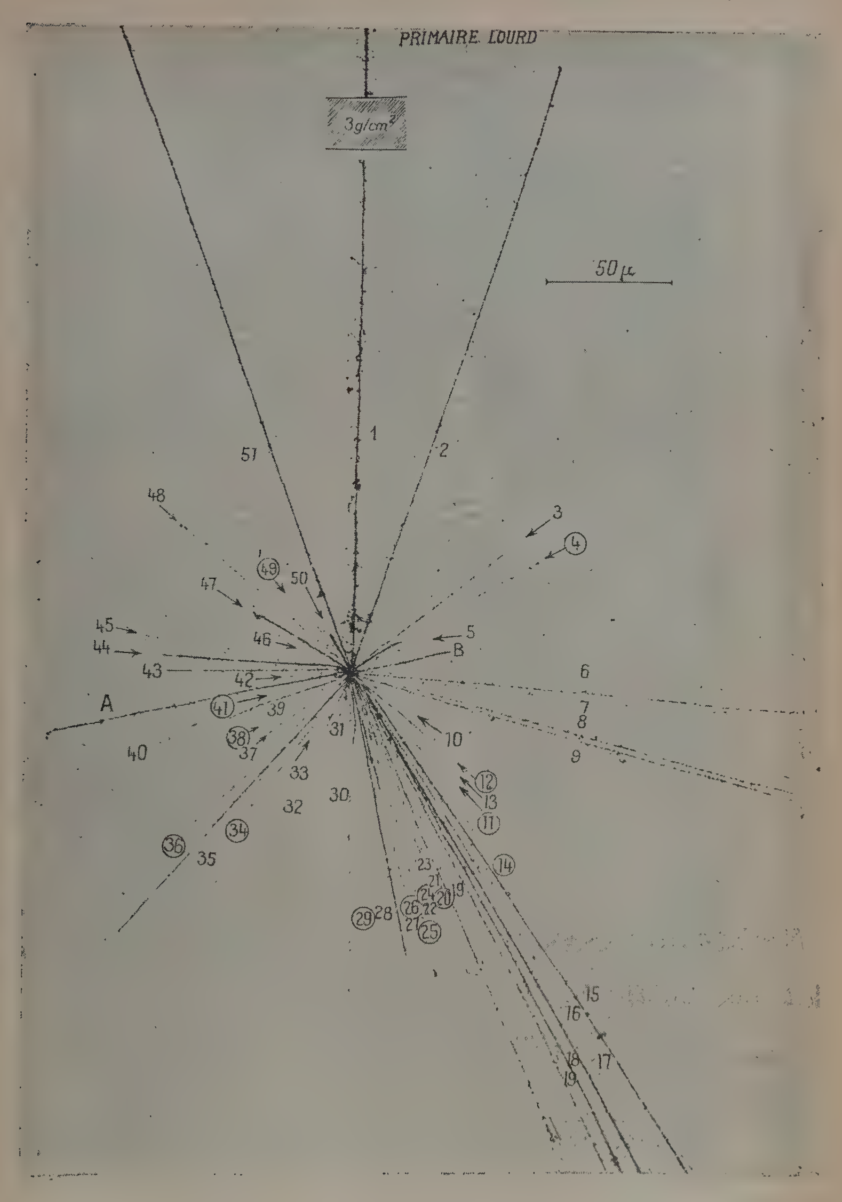
Le noyau incident a traversé quatre plaques et a un parcours total de 3 g./cm² environ. Le long de ce parcours, la densité de rayons-δ ne présente pas de variations significatives. En tenant compte de la correction d'inclinaison et de la contraction de la gélatine, nous trouvons $n = 13,9 \pm 0,4$ rayons-δ/100 μ. Avec ces valeurs, on ne peut pas déterminer la valeur exacte de Z. Cependant, il est possible d'en trouver une limite inférieure en admettant que le parcours observé 3 g./cm² est le parcours restant. D'après le réseau des courbes de n en fonction du parcours restant (fig. 7), on voit :

$$Z_{\min} = 14.$$

(1) R. Serber. *Phys. Rev.*, 1947, **72**, 1114.

(2) L. Leprince-Ringuet, F. Bousser, Hoang Tchang-Fong, L. Jauneau, D. Morellet. *Comptes Rendus*, 1949, **229**, 163.

(3) Mêmes auteurs. *Phys. Rev.*, 1949, **76**, 1273.



Cliché V. — *Grande étoile à 51 branches produite par un noyau de* $Z = 18 \pm 1$. — L'étoile représente la pulvérisation complète d'un noyau d'argent de l'émulsion, ainsi que celle du noyau incident. L'énergie mise en jeu est de 14 milliards ev. Il n'y a presque pas de mésons créés au cours de collision des deux noyaux.

D'autre part, on peut trouver une limite supérieure de Z en remarquant que la vitesse du noyau doit être voisine de celle correspondant au minimum d'ionisation, supposant $\beta \simeq 0{,}8$ on trouve :

$$Z_{max} = 20.$$

Comme nous connaissons la densité des rayons-δ, la relation $n = Z^2/K\beta^2$ nous permet de calculer les valeurs de β pour les différentes valeurs de Z comprises entre ces deux limites, les valeurs sont indiquées dans le tableau XII, sur lequel nous avons également figuré les valeurs correspondantes de l'énergie cinétique du noyau en 10^9 ev.

Tableau XII

Z	14	15	16	17	18	19	20
β	0,55	0,59	0,64	0,68	0,72	0,76	0,80
E	5,2	6,4	8,9	11,7	14,4	18,4	24,5

Considérons maintenant l'étoile. Parmi les 51 branches, il y en a une vingtaine dont l'ionisation est assez grande, ces particules ont une répartition presque isotrope. Les 31 autres branches ont des ionisations inférieures à 4 fois le minimum et ont donc certainement la charge unité ; certaines de ces branches sont relativistes et sont notées par des chiffres cerclés. Comme l'énergie et l'impulsion de ces particules sont beaucoup plus importantes que celles des branches de forte ionisation, nous ne considérons que ces 31 branches rapides pour l'évaluation de l'énergie et de l'impulsion de l'étoile.

Pour ce faire, il faut d'abord connaître la nature de ces particules. Il ne nous semble pas nécessaire de faire intervenir les mésons parmi ces particules. La raison en est la suivante : ces particules ne présentent pas la collimation caractéristique des mésons observés dans les étoiles cosmiques et, au point de vue bilan des charges, le nombre total de charges des 51 branches de l'étoile est très proches de la valeur à laquelle on devrait s'attendre en admettant que l'étoile représente la pulvérisation simultanée de deux noyaux dont l'un, incident, a un $Z \simeq 17$, et l'autre, le noyau heurté, est un noyau d'argent de $Z = 47$. En effet, d'après les observations effectuées sur les étoiles cosmiques, on constate que, dans les grandes étoiles, le rapport du nombre de particules-α au nombre de protons est à peu près 1/3, donc parmi les 20 traces épaisses, il faut compter au moins 27 char-

ges, en y ajoutant les 31 charges des particules rapides ; on trouve déjà $27 + 31 = 58$. De plus, il peut y avoir quelques traces relativistes émises dans des directions très inclinées par rapport au plan de l'émulsion, mais celles-ci échappent généralement à l'observation. On peut donc dire que la somme des charges des 51 traces n'est pas loin de la valeur attendue $17 + 47 = 64$.

Nous supposons donc que les 31 traces considérées sont de nature protonique. Alors la somme de leurs énergies évaluées d'après leur ionisation a pour valeur $8,5 \pm 2 \times 10^9$ ev. Si l'on calcule la résultante des impulsions, on trouve qu'elle est dirigée effectivement dans la direction du noyau incident et qu'elle a pour valeur $17,5 \pm 3 \times 10^9$ ev/c. En doublant ces valeurs pour tenir compte des neutrons, nous trouvons pour l'étoile :

$$E = (17 \pm 4) \times 10^9 \text{ ev.} \qquad cp = (35 \pm 6) \times 10^9 \text{ ev.}$$

Comme l'erreur commise sur *cp* en omettant accidentellement une particule relativiste émise dans une direction peu favorable à l'observation est moins importante que celle correspondant à E, nous utilisons plutôt la valeur de *cp* dans notre détermination de la nature du noyau incident.

Si $M \simeq 2ZM_0$ est la masse du noyau incident et β sa vitesse au moment de collision avec le noyau d'argent, on doit avoir :

$$cp = \frac{Mc^2\beta}{\sqrt{1 - \beta^2}}$$

d'où :

$$\frac{\beta}{\sqrt{1-\beta^2}} = \frac{18,8}{Z}.$$

Cette relation nous fournit d'autres indications sur les variations de β et E en fonction de Z. Le tableau XIII résume les différentes valeurs de β et E (10^9 ev.) pour Z compris entre 14 et 20.

Tableau XIII

Z	14	15	16	17	18	19	20
β	0,80	0,78	0,76	0,74	0,72	0,70	0,68
E	17,3	16,8	16,0	14,9	14,4	14,1	13,6

Pour comparer ces valeurs à celles fournies par la mesure de la densité des rayons-δ (tableau XII), nous portons sur un même graphique les deux résultats (fig. 18). Nous constatons alors que la valeur de Z qui convient le mieux est Z = 18, et que les valeurs de β et E correspondant aux deux méthodes sont en parfait accord.

Ainsi nous pouvons dire que le noyau incident a pour Z = 18,

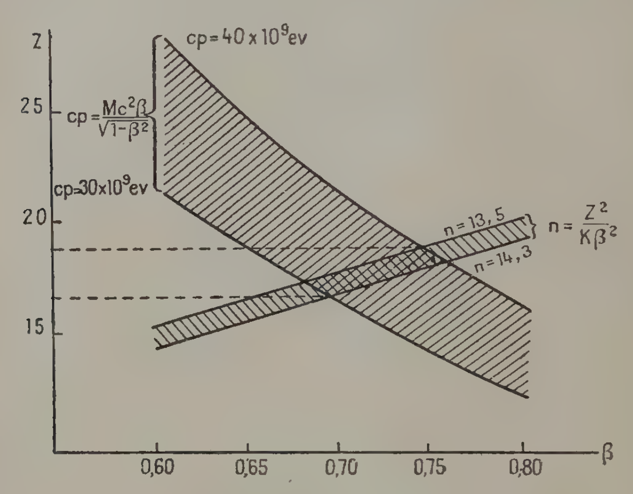


Fig. 18. — Variations de Z en fonction de β.

cette valeur peut être considérée comme exacte à une unité près. La vitesse du noyau est de $\beta c = 0{,}72c$ et l'énergie mise en jeu dans la collision de deux noyaux est de l'ordre de 14×10^9 ev.

Enfin, on peut conclure d'après les considérations précédentes que le phénomène représente la pulvérisation simultanée de deux noyaux en collision et qu'il n'y a pas, ou très peu, de mésons produits au cours de la collision de deux noyaux.

V. — Libre parcours moyen des effets nucléaires.

Désignons par Σl la longueur totale des traces observées dans l'émulsion et par N le nombre de phénomènes nucléaires produits par les noyaux lourds dans l'émulsion, nous avons pour libre parcours moyen λ des effets nucléaires :

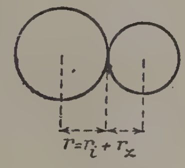
$$\lambda = \frac{\Sigma l}{N}.$$

En séparant les noyaux en deux groupes $Z < 10$ et $Z \geqslant 10$ nous trouvons d'après nos mesures :

$$\lambda = 37 \text{ g./cm}^2 \text{ pour } Z < 10$$
$$\lambda = 25 \text{ g./cm}^2 \text{ pour } Z \geqslant 10.$$

Ces valeurs sont en bon accord avec celles indiquées par Bradt et Peters (1). Leurs valeurs ont été obtenues en considérant les explosions nucléaires produites par les noyaux primaires dans le verre du support.

Comparons maintenant ces valeurs expérimentales de λ avec celles obtenues en admettant que la section efficace de collisions des noyaux lourds avec les noyaux de l'émulsion est la même que la section géométrique correspondant à la juxtaposition du noyau incident et du noyau de l'émulsion (fig. 19 (*a*)). Admettons que le rayon du noyau a pour valeur $r = r_0 A^{1/3}$ où $r_0 = 1{,}5 \times 10^{-13}$ cm. et A le nombre de masse du noyau.



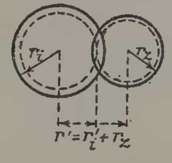


Fig. 19.

Considérons une certaine espèce de noyau des atomes constituants de l'émulsion, si r_i est le rayon du noyau, nous avons pour le rayon r de la section géométrique :

$$r = r_i + r_Z$$

r_Z étant le rayon du noyau de charge Z dont on cherche le libre parcours moyen λ' Si n_i est le nombre par centimètre cube de l'émulsion des noyaux de l'espèce considérée, on a pour λ' :

$$\lambda' = \frac{1}{\Sigma[n_i \pi (r_i + r_Z)^2]}$$

où Σ désigne la sommation que l'on doit faire pour toutes les espèces des atomes constituant l'émulsion.

Nous avons pris pour composition de l'émulsion les valeurs indiquées par la notice de Ilford. Nous avons fait les calculs pour les deux cas :

$$Z = 10 \qquad \lambda' = 23{,}4 \text{ g./cm}^2$$
$$Z = 20 \qquad \lambda' = 14{,}1 \text{ g./cm}^2.$$

(1) Bradt et Peters. *Phys. Rev.*, 1949, 75, 1779.

Le fait que les valeurs expérimentales de λ sont plus grandes que celles déduites des sections géométriques λ′ peut s'interpréter ainsi : Pour qu'il y ait désintégration des deux noyaux en collision, il faut qu'ils pénètrent, l'un dans l'autre jusqu'à une certaine profondeur (fig. 19 (*b*)), ce qui revient à dire que la portée de la force d'interaction entre les deux noyaux ne s'étend pas en réalité jusqu'au bord du noyau dont le rayon est défini par l'expression habituelle $r = r_0 A^{1/3}$.

Si cette manière de voir est correcte, nous pouvons estimer le rayon r de l'action nucléaire en comparant les valeurs de λ et λ′. Remarquons d'abord que les différentes expériences d'interactions nucléaires nous ont mis en évidence que la section efficace d'interaction des phénomènes nucléaires observés pour les différentes substances varie comme $A^{2/3}$ (1) nous pouvons donc poser :

$$r' = r'_0 A^{1/3}.$$

La comparaison des valeurs λ et λ′ nous fournit alors la relation :

$$\frac{r'_0}{r_0} = \left(\frac{\lambda'}{\lambda}\right)^{1/2}$$

d'où en prenant les valeurs relatives à $Z = 10$:

$$\frac{r'_0}{r_0} = 0,79.$$

Donc le rayon r' de la section efficace d'interaction entre les deux noyaux est environ 0,8 fois le rayon du noyau exprimé par $r = r_0 A^{1/3}$.

VI. — Noyaux lourds secondaires.

Dans une lettre à l'éditeur, Bradt et Peters (2) ont publié un cliché montrant un noyau lourd primaire de $Z = 19 \pm 1$ qui se désintègre en trois protons, une particule α et un noyau de $Z = 11 \pm 1$.

On peut alors se demander si les noyaux lourds que nous avons observés à 22 km. sont tous des primaires venant de l'extérieur ou si certains d'entre eux, notamment ceux de faible Z, sont en réalité des secondaires, d'autres noyaux plus lourds subissant des désintégrations partielles du genre signalé par Bradt et Peters.

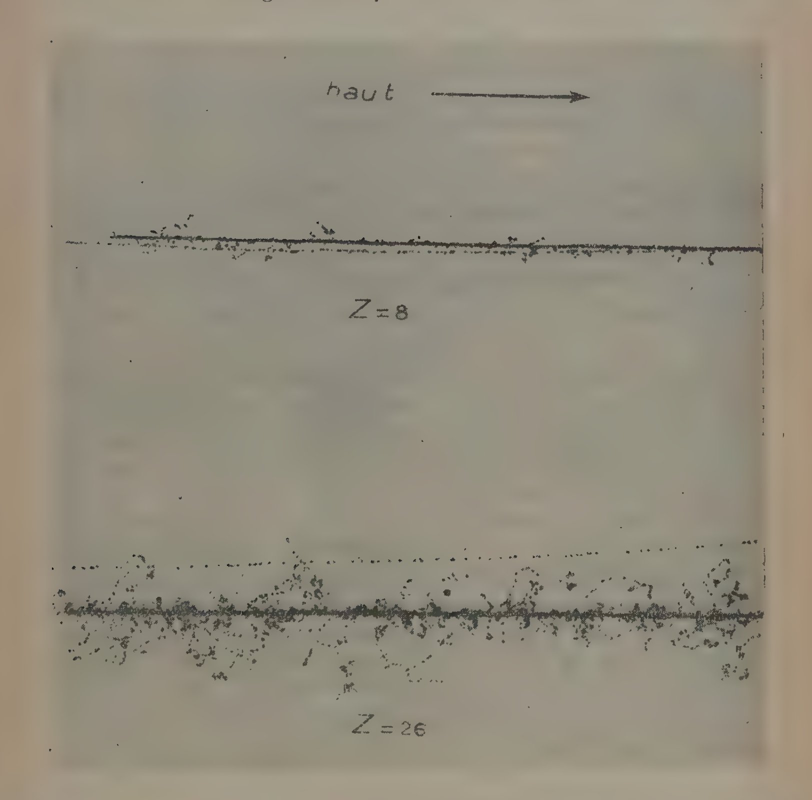
Pour avoir une indication sûre à propos de cette question, il faudrait comparer les spectres de Z aux différentes altitudes, mais nous n'en disposons pas à l'heure actuelle.

Parmi une dizaine de désintégrations produites par des noyaux

(1) Coconi. *Phys. Rev.*, 1949, **76**, 984.
(2) *Loc. cit.*

lourds de $Z > 10$ que nous avons observées jusqu'ici, nous n'avons pas trouvé un cas correspondant à une désintégration partielle du noyau incident. Nous en concluons donc que la probabilité d'une telle désintégration doit être assez faible.

Toutefois, nous signalons que l'on observe éventuellement un



Cliché VI. — *Accompagnement de traces de proton.* — La particule accompagnant le noyau lourd est, dans les deux cas illustrés ici, un proton, sa trajectoire est presque parallèle à celle du noyau. La vitesse du proton déduite d'après l'ionisation est de même ordre de grandeur que celle du noyau au même endroit.

noyau lourd accompagné d'un fragment nucléaire. Le cliché VI en illustre deux cas observés dans cette série d'expériences.

Le premier cas correspond à un noyau $Z = 8$ (trace n° 42) dont le parcours dans le paquet de plaques est de 7 g./cm². On a observé dans la dernière émulsion qu'à traversée la trajectoire, une trace presque parallèle distante de 5 μ environ. L'examen de cette trace

nous montre qu'il ne peut pas être dû à une coïncidence fortuite. Son ionisation est de 3,5 fois le minimum, comme elle n'a pas de scattering appréciable, c'est probablement un proton. Sa vitesse déduite d'après l'ionisation est de 0,5 c qui est de même ordre de grandeur que celle du noyau : 0,55 c. L'angle des deux trajectoires mesuré avec un fort grossissement est de 5/220 radians.

Ceci nous amène à penser qu'il s'agit ici d'un proton éjecté par le noyau d'oxygène. Le second exemple du cliché (6) correspond à un noyau de $Z = 26$, la vitesse du noyau est de 0,60c. Le proton accompagnant la trace a pour ionisation deux fois le minimum et fait un angle de 18° avec la trajectoire du noyau incident.

Notons enfin qu'on observe parfois des trajectoires de noyaux lourds accompagnées de plus d'une trace, soit protons, soit particules-α.

VII. — Clichés montrant l'excitation nucléaire par le passage d'un noyau lourd incident sans collision.

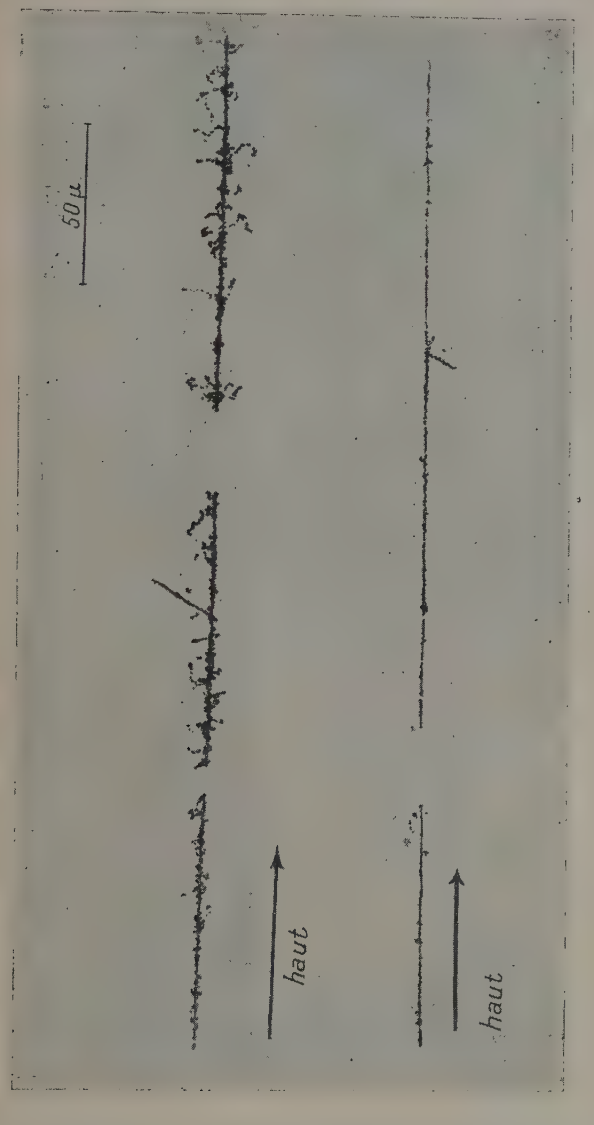
Nous allons discuter en détail deux clichés de la planche VII de phénomènes nucléaires observés dans cette série d'expériences. Les données expérimentales nous amènent à croire qu'il s'agit d'une faible excitation nucléaire provoquée par le noyau lourd incident sans qu'il y ait collision entre les deux noyaux.

Dans le premier cliché, nous observons une trajectoire d'un noyau de fer (trace n° 119) qui a traversé quatre émulsions presque parallèlement au plan de l émulsion ($\alpha = 5^0$, $i = 4^020$). La longueur dans l'émulsion d'un tronçon de cette trajectoire est de 2 600 μ. Sur le deuxième tronçon, où $\beta \simeq 0,8$, on a observé une petite trace ionisante se terminant dans l'émulsion, la longueur est de 20 μ, elle fait un angle de 57° avec la direction du noyau incident. La densité de grain est très forte et n'est pas compatible avec celle d'un électron. De plus, l'absence de scattering montre également qu'elle ne peut pas être une particule de masse inférieure à celle d'un proton. On admet donc qu'il s'agit d'un fragment nucléaire.

En considérant sa vitesse et sa direction, on est amené à la conclusion qu'il n'est certainement pas une particule émise par le noyau incident. On a d'autres raisons de penser ainsi : en examinant le reste du parcours du noyau incident qui est de 10 g./cm² environ, on n'a pas observé de particules indiquant la désintégration du noyau incident, d'autre part, la densité des rayons-δ va en augmentant conformément à la loi de $n = Z^2/K\beta^2$ ce qui montre que la charge n'a pas varié sensiblement.

En conséquence, nous admettons que cette particule est un fragment nucléaire émis par un noyau de l'émulsion par suite d'une faible excitation. L'énergie de cette particule est de 1,25 Mev. dans le cas

d'un proton. Mais son énergie est trop faible pour franchir la barrière de potentiel d'un noyau même le plus léger de l'émulsion. Toutefois,



Cliché VII. — Clichés montrant une faible excitation produite par le passage d'un noyau lourd dans l'émulsion.

cette difficulté de barrière sera surmontée si on considère la particule comme une particule-α, alors l'énergie correspondante sera suffisante pour qu'elle puisse sortir d'un noyau de Z inférieur à 11 (O. N. C.).

En résumé, ce cliché nous donne un argument en faveur d'une faible excitation d'un noyau léger de l'émulsion par le passage d'un noyau de fer lequel n'a pas subi d'excitation capable de provoquer une désintégration.

Passons maintenant au cliché suivant. Le noyau incident a pour Z 6 (trace n° 10). On a observé sa trajectoire dans deux émulsions en regard, la longueur totale dans l'émulsion est de 12 400 μ. Près de la fin de son parcours dans la deuxième émulsion, on a observé deux petits fragments nucléaires partant d'un même point de la trajectoire du noyau incident et se terminant dans l'émulsion. Leurs longueurs respectives sont 6 μ et 10 μ, et leurs angles avec la direction du noyau incident sont de 30° et 120° environ. La vitesse du noyau incident dans cette région-ci est de 0,52c, la densité des rayons-δ prévues par la formule est de $n = 3$ rayons-δ/100 μ.

L'apparence de l'ionisation de ces deux fragments est incontestablement différente de celle des rayons-δ secondaires. De plus, leurs longueurs sont notablement plus grandes que celles des rayons-δ observés le long de la trajectoire. Il nous semble donc qu'ils sont de nature nucléaire.

On peut se demander s'il est possible que ces deux fragments nucléaires soient sortis du noyau incident lui-même, puisqu'il s'agit ici d'un noyau de faible Z. Mais d'après l'ionisation de la trajectoire du noyau incident ce cas semble exclus, car alors on devrait s'attendre à une diminution de la densité de grains aussi bien que de celle des rayons-δ secondaires dans un rapport au moins égal à $\left(\frac{6}{4}\right)^2$. Or l'observation montre qu'il n'y a pas de variations appréciable de cet ordre.

D'autre part, en considérant le bilan de l'impulsion, on trouve qu'il n'est pas possible de considérer ces deux particules comme provenant du noyau incident, et cela parce que l'un des fragments est émis vers l'arrière de la direction du noyau incident.

Nous en concluons qu'ici encore il s'agit de deux fragments nucléaires de petite énergie émis par un noyau léger de l'émulsion subissant une faible excitation provoquée par le passage d'un noyau de carbone.

Dans les deux cas que nous venons de discuter, aussi bien que dans les deux autres cas observés, le noyau incident semble n'avoir pas subi de la part du noyau au repos une excitation réciproque capable de lui faire produire une désintégration. L'excitation nucléaire considérée ici doit être différente de celle résultant d'une collision entre deux noyaux à laquelle nous avons fait allusion plus haut. Nous sommes donc amenés à penser qu'il s'agit d'une excitation produite par le passage du noyau lourd sans qu'il y ait de collision avec le noyau excité.

On se demande s'il est possible d'interpréter l'excitation par un processus dû au champ électromagnétique du noyau incident. Les considérations théoriques ont été envisagées par d'Espagnat selon les indications de J. Wheeler [1]. Les résultats de calculs montrent que la probabilité d'une telle excitation est extrêmement petite et que l'énergie ainsi communiquée au noyau au repos est beaucoup plus faible que celle observée expérimentalement. Il est donc difficile d'accepter cette interprétation, nous devons observer d'autres cas pour pouvoir préciser la nature exacte du processus d'excitation.

CONCLUSION

D'après les résultats précédents nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

Les noyaux lourds que nous avons observés au cours de cette série d'expériences sont des primaires venant de l'extérieur de l'atmosphère. Le flux au sommet de l'atmosphère, pour les noyaux $Z > 2$, est environ le centième du flux des protons primaires : $1{,}01 \times 10^{-3}$ noyaux/cm²/sec /stéradian. Parmi ces noyaux plus de la moitié appartiennent au groupe de C. N. O. et le spectre de Z des noyaux s'étend peu au delà de $Z = 26$. Le spectre de l'énergie par nucléon des noyaux primaires décroît très vite à partir de la valeur $2{,}5 \times 10^9$ ev./nucléon. Si l'on admet que ce spectre est régi par une loi de puissance pour les valeurs suffisamment grandes de l'énergie, on trouve un exposant de l'ordre de 2,9.

Le libre parcours moyen des noyaux lourds dans l'atmosphère est de l'ordre de 35 g./cm². Ces noyaux disparaissent en subissant des collisions avec les noyaux de l'atmosphère. Dans les phénomènes nucléaires ainsi produits à 22 km. d'altitude, il ne semble pas qu'il y ait une fraction importante des mésons créés au cours des collisions des noyaux. Le transfert d'impulsion et d'énergie des noyaux incidents aux noyaux heurtés est relativement faible, la transparence des noyaux dans ce cas semble encore plus accentuée que celle observée dans les expériences de Berkeley. Le rayon de la section efficace des effets nucléaires est de l'ordre de 0,8 de celui de la section géométrique. Enfin, nous signalons qu'il existe, éventuellement, des excitations à faible énergie des noyaux de l'émulsion par le passage des noyaux lourds incidents à grande vitesse.

(1) Communication privée.

RECHERCHES SUR LA PROPAGATION DES ONDES ÉLECTROMAGNÉTIQUES SINUSOÏDALES DANS LES MILIEUX STRATIFIÉS. APPLICATION AUX COUCHES MINCES

Par Florin ABELÈS

SOMMAIRE. — Notre travail se divise en deux parties : dans la première, on étudie les systèmes stratifiés quelconques d'un point de vue général et dans la deuxième partie, on étudie les couches minces homogènes.

Première partie. — L'idée essentielle consiste à caractériser un milieu stratifié quelconque par une matrice à deux lignes et deux colonnes. Ceci permet de discuter de façon commode le cas où les paramètres qui définissent le milieu stratifié présentent des discontinuités et en particulier les systèmes de couches minces homogènes. On suppose les milieux doués de perméabilité magnétique, ce qui confère à notre travail une certaine généralité, sans que cela introduise cependant aucune complication supplémentaire. Nous avons donné quelques indications sur l'intégration des équations différentielles des champs dans le cas où les lois de variation des paramètres caractéristiques du milieu sont quelconques. Nous avons donné l'expression générale des coefficients de réflexion et de transmission, ainsi que des déphasages que subissent alors les vecteurs du champ. Nous avons discuté de façon plus approfondie deux cas particuliers importants pour la pratique. Le premier est celui où l'épaisseur du milieu stratifié est petite par rapport à la longueur d'onde de la vibration incidente, les variations des paramètres caractéristiques du milieu pouvant être quelconques (au point de vue optique, ceci correspond à la « couche de passage », que nous avons étudiée en ayant soin de préciser les approximations faites). Le deuxième correspond à un milieu stratifié dont l'épaisseur est quelconque et les variations des paramètres caractéristiques très lentes. Ce cas peut se rencontrer dans l'étude d'une couche mince présentant une légère inhomogénéité. Nous avons démontré aussi plusieurs théorèmes généraux relatifs aux milieux stratifiés quelconques. Nous avons montré comment on peut faire la théorie des milieux stratifiés quelconques à partir de celle relative aux systèmes de couches minces homogènes. Nous avons signalé rapidement neuf analogies de notre problème avec d'autres problèmes de physique et de mécanique. La première partie se termine par la description d'une méthode commode pour l'étude des milieux stratifiés périodiques.

INTRODUCTION GÉNÉRALE

1. Le travail qui suit a un double but : d'une part, présenter sous une forme générale et cohérente la théorie de la propagation des ondes électromagnétiques sinusoïdales dans les milieux stratifiés, et d'autre part, étudier de façon approfondie certains problèmes relatifs aux couches minces homogènes. L'étude de la propagation des ondes à travers des milieux stratifiés a été déjà entreprise par plusieurs auteurs. Certains, et ce sont les premiers, ont voulu préciser par là la théorie de la réfraction atmosphérique, en particulier les phénomènes au voisinage du plan où a lieu la réflexion totale d'après les lois de l'optique géométrique. D'autres, plus récemment, ont voulu essayer de comprendre ainsi la réflexion ionosphérique. Nous avons eu en vue essentiellement un problème optique : celui de la propagation de la lumière à travers un empilement de couches minces homogènes. Ceci nous a conduit à développer d'une façon particulière la théorie générale. Il nous est alors apparu que cette manière d'envisager le problème était non seulement commode pour les calculs numériques, mais qu'elle rejoignait aussi les développements des ingénieurs électriciens étudiant les lignes de transmission. Mieux encore, toute une série d'analogies confirment ce que disait encore récemment M. L. Brillouin [1] : « les ondes se comportent toujours de façon « semblable, qu'elles soient longitudinales ou transversales, élastiques ou électriques ».

C'est sur les analogies diverses qu'il nous paraît le plus important d'insister en ces quelques lignes preliminaires. Oubliées pendant quelques décades, elles sont aujourd'hui de nouveau un guide pour les chercheurs dans tous les domaines. Outre leur intérêt philosophique, elles permettent une grande économie de temps et de pensée et suggèrent des applications nouvelles. C'est là, nous semble-t-il, une revanche du théoricien sur le technicien.

Notre travail se divise donc en deux parties : la première purement théorique, et la deuxième contenant un certain nombre de suggestions, tant pour l'étude expérimentale des couches minces, que pour leurs applications pratiques. Le domaine qui s'offrait devant nous, était vaste et peu défriché. Nous nous sommes volontairement limités à l'étude plus détaillée d'une seule couche mince, tout en donnant des indications, forcément incomplètes sur les couches multiples.

L'étude qui suit a donc deux buts : préciser et clarifier un certain nombre de points et ouvrir des perspectives nouvelles. Elle est à la fois une fin et un commencement.

PREMIÈRE PARTIE

THÉORIE GÉNÉRALE

2. Hypothèses. — Les milieux que nous envisageons dans ce travail sont stratifiés. Ceci signifie que les paramètres qui les caractérisent sont des fonctions d'une seule coordonnée, de z, par exemple. Les milieux seront supposés être isotropes, c'est-à-dire que la donnée de z doit fixer complètement leurs propriétés. Les ondes qui s'y propagent sont des ondes électromagnétiques sinusoïdales. Nous partirons donc des équations de Maxwell et nous supposerons que tous les vecteurs de champ dépendent du temps par l'intermédiaire de $e^{i\omega t}$ (en notation complexe). Du point de vue électromagnétique, un milieu est caractérisé par deux constantes ε et μ. Dans le cas le plus général, on peut supposer que ε et μ sont des fonctions complexes de z ; nous nous limiterons toutefois au cas où μ est une fonction réelle. Lorsqu'elles sont réelles, ε est le pouvoir inducteur spécifique du milieu (appelé aussi « constante » diélectrique) et μ est la perméabilité magnétique. Le milieu est dit alors être transparent ; sinon il est absorbant. Ces définitions des milieux transparents et absorbants sont justifiées, car, ainsi que nous le montrerons plus loin, la condition nécessaire et suffisante pour qu'il n'y ait pas d'énergie absorbée dans un milieu est que ε et μ soient réelles.

Nous considérons des ondes planes caractérisées par les deux vecteurs $\vec{E}$, champ électrique et $\vec{H}$, champ magnétique. Les plans $z = C^{te}$ sont supposés être illimités. En réalité, ils ont une surface finie dans la plupart des cas. Pour en tenir compte, il faudrait faire des calculs de diffraction très compliqués, ce que nous ne ferons pas ici. Les ondes peuvent arriver sous une incidence quelconque et être polarisées arbitrairement.

Dans ce qui suit, nous ne spécifierons généralement pas la nature réelle ou complexe de ε, parce que l'introduction d'un pouvoir inducteur spécifique complexe ne doit changer en rien les résultats obtenus lorsque cette quantité est réelle, du moins tant qu'il s'agit de relations linéaires entre les composantes des vecteurs de champ. C'est là une proposition mathématique rigoureuse. Il faut remarquer toutefois que ceci ne veut pas dire que dans le cas des milieux doués de perméabilité magnétique, il suffit de remplacer l'indice de réfraction réel $\sqrt{\varepsilon\mu}$ par une quantité complexe. Ainsi que nous le verrons plus loin, ce qui intervient dans les formules, ce sont des impédances ou leurs inverses, des admittances. Il faut effectuer avec beaucoup de

soin les substitutions, mais si elles sont faites correctement, les résultats obtenus sont exacts. Ainsi, par exemple, Arzeliès [2] a trouvé que ces substitutions donnent des résultats erronés pour les coefficients de transmission : magnétique dans le cas de l'onde 1 ($\vec{E}$ normal au plan d'incidence) et électrique dans le cas de l'onde 2 ($\vec{H}$ normal au plan d'incidence). Ceci provient de ce qu'en réalité les substitutions n'étaient pas permises, tout au moins de la façon dont elles ont été faites par cet auteur. Il serait trop long, et cela sortirait du cadre du présent travail, d'examiner en détail cette question. De toute façon, nous utiliserons les coefficients relatifs à $\vec{E}$ dans le cas de l'onde 1 et ceux relatifs à $\vec{H}$ dans le cas de l'onde 2, ce qui conduira donc à des résultats toujours en accord avec ceux d'Arzeliès.

3. Les équations de Maxwell dans les milieux stratifiés. — Les équations de Maxwell font intervenir deux vecteurs de champ : le champ électrique $\vec{E}$, qui sera exprimé en unités électrostatiques c. g. s., et le champ magnétique $\vec{H}$, qui sera exprimé en unités électromagnétiques c. g. s. Avec les unités adoptées, ils sont reliés entre eux par les relations :

$$\left\{\begin{aligned} \text{rot}\,\vec{H} &= \frac{\varepsilon}{c}\dot{\vec{E}} \\ \text{rot}\,\vec{E} &= -\frac{\mu}{c}\dot{\vec{H}} \end{aligned}\right. \tag{3.1}$$

où $c = 3.10^{10}$ cm./sec. est la vitesse de la lumière dans le vide. L'introduction de la perméabilité magnétique μ dans le système (3.1) lui confère une symétrie très intéressante. En effet, on voit immédiatement qu'il n'est pas modifié par l'échange simultané de μ et de ε, ainsi que de $\vec{E}$ et de $-\vec{H}$. Cette remarque nous sera constamment utile par la suite.

Le système (3.1) est un système d'équations aux dérivées partielles du premier ordre par rapport aux quatre variables x, y, z et t. On sait, et nous n'y reviendrons pas [3], comment on peut éliminer $\vec{E}$ ou $\vec{H}$ dans le cas où ε et μ sont des fonctions des coordonnées d'espace. On aboutit alors aux équations aux dérivées partielles du second ordre suivantes :

$$\left\{\begin{aligned} \Delta\vec{E} - \text{grad}\,(\vec{p}.\vec{E}) - [\vec{q}.\text{rot}\,\vec{E}] &= \frac{\varepsilon\mu}{c^2}\frac{\partial^2\vec{E}}{\partial t^2} \\ \Delta\vec{H} - \text{grad}\,(\vec{q}.\vec{H}) - [\vec{p}.\text{rot}\,\vec{H}] &= \frac{\varepsilon\mu}{c^2}\frac{\partial^2\vec{H}}{\partial t^2} \end{aligned}\right. \tag{3.2}$$

où $\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$ et les vecteurs $\vec{p}$ et $\vec{q}$ sont définis par les relations :

$$\vec{p} = \frac{\text{grad}\ \varepsilon}{\varepsilon}, \qquad \vec{q} = \frac{\text{grad}\ \mu}{\mu}.$$

Dans le cas des milieux stratifiés que nous envisageons, les trois composantes E_x, E_y, E_z de $\vec{E}$ satisfont au système d'équations suivant :

$$\left\{\begin{aligned} &\Delta E_x - \frac{\varepsilon\mu}{c^2}\frac{\partial^2 E_x}{\partial t^2} = \frac{\mu'}{\mu}\frac{\partial E_x}{\partial z} - \left(\frac{\varepsilon'}{\varepsilon} + \frac{\mu'}{\mu}\right)\frac{\partial E_z}{\partial x} \\ &\Delta E_y - \frac{\varepsilon\mu}{c^2}\frac{\partial^2 E_y}{\partial t^2} = \frac{\mu'}{\mu}\frac{\partial E_y}{\partial z} - \left(\frac{\varepsilon'}{\varepsilon} + \frac{\mu'}{\mu}\right)\frac{\partial E_z}{\partial y} \\ &\Delta E_z - \frac{\varepsilon\mu}{c^2}\frac{\partial^2 E_z}{\partial t^2} = -\frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{\varepsilon'}{\varepsilon} E_z\right). \end{aligned}\right. \tag{3.3}$$

Naturellement, les trois composantes de $\vec{H}$ satisfont à un système analogue à (3.3) dans lequel les E_i sont remplacés par des H_i et où ε et μ sont interchangés. On voit que chaque composante de $\vec{E}$ est solution d'une équation d'onde à second membre non nul. Le rôle privilégié donné à l'axe des z crée une dissymétrie entre les deux premières équations de (3.3) et la troisième. Celle-ci ne fait intervenir que E_z. Une fois cette fonction déterminée, E_x et E_y seront données par des équations qui ne font intervenir que leurs dérivées et des fonctions connues. Remarquons que le système (3.3) ne suppose pas que les ondes sont sinusoïdales. Dans ce dernier cas, il faudra remplacer $\frac{1}{c^2}\frac{\partial^2\vec{E}}{\partial t^2}$ par $-\frac{\omega^2\vec{E}}{c^2} = -k^2\vec{E}$.

4. Les ondes polarisées linéairement. — Nous venons de remarquer que, aussi bien physiquement que mathématiquement, les coordonnées x et y jouent exactement le même rôle. Ceci permet de choisir l'un quelconque des plans passant par Oz comme plan d'incidence. Ce sera, par exemple, le plan yOz. Nous définirons maintenant deux sortes d'ondes polarisées linéairement : l'onde 1 aura son champ électrique perpendiculaire au plan d'incidence, tandis que l'onde 2 aura son champ magnétique perpendiculaire à ce plan. Une onde polarisée de façon quelconque peut toujours être décomposée en une somme de deux telles ondes affectées chacune d'un coefficient convenable.

D'après la symétrie particulière des équations de Maxwell, tous les résultats obtenus pour l'onde 1 seront transposables à l'onde 2 en effectuant la substitution indiquée plus haut ; il suffira donc d'étudier l'onde 1 seulement. Celle-ci est caractérisée, par définition, par $E_y = E_z = 0$. En développant les équations (3.1), on voit immédiatement que $H_x = 0$, tandis que E_x, H_y et H_z ne dépendent pas de x, ce

que nous pouvions attendre d'après la symétrie de l'onde envisagée. Nous avons donc à résoudre un problème plan à deux variables y et z.

Nous allons montrer maintenant qu'en réalité le problème peut être ramené à une seule dimension. Pour cela, suivant un procédé classique dans tous les problèmes ondulatoires, cherchons une fonction $E_x(y, z)$ qui soit le produit d'une fonction Y de y seulement, et U de z seulement. L'équation (3.3a) s'écrit alors :

$$\frac{1}{Y} \cdot \frac{d^2Y}{dy^2} + \frac{1}{U} \cdot \frac{d^2U}{dz^2} + k^2\varepsilon\mu - \frac{1}{\mu}\frac{d\mu}{dz} \cdot \frac{1}{U} \cdot \frac{dU}{dz} = 0.$$

Puisque le premier terme du membre de gauche est une fonction de y seulement, tandis que les trois termes suivants ne dépendent que de z, il s'ensuit, pour que leur somme soit nulle quels que soient y et z, qu'ils doivent être constants séparément ; en d'autres termes :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{Y}\frac{d^2Y}{dy^2} = -K^2, \\ \frac{d^2U}{dz^2} - \frac{d \log \mu}{dz} \cdot \frac{dU}{dz} + k^2\varepsilon\mu U = K^2U, \end{array} \right. \tag{4.1}$$

K étant une constante. Nous poserons, et on en trouvera facilement la raison, $K^2 = k^2S^2$. Donc $Y = e^{\pm ikSy}$ et, par conséquent :

$$E_x = U(z) . e^{i(\omega t - kSy)}.$$

On peut refaire un raisonnement tout à fait analogue pour H_y et H_z, à partir des équations correspondant à (3.3), mais on peut aussi porter directement l'expression de E_x trouvée dans les équations (3.1) de Maxwell.

On constatera que l'on doit avoir :

$$\left\{ \begin{array}{l} H_y = V(z) . e^{i(\omega t - kSy)} \\ H_z = W(z) . e^{i(\omega t - kSy)} \end{array} \right.$$

V et W étant des fonctions de z seulement. Nous avons montré ainsi que nous avons à résoudre un problème à une dimension.

Chacune des trois fonctions U, V, W satisfait à une équation linéaire et homogène du second ordre ; celle pour U a déjà été donnée (4.1). Nous ne chercherons pas, pour l'instant, celles qui correspondent à V et W, mais nous écrirons maintenant le système qui se déduit de (3.1) avec les hypothèses faites pour l'onde 1 et les expressions des champs que nous venons de trouver :

$$\left\{ \begin{array}{l} ik\varepsilon U = -ikSW - V' \\ ik\mu V = -U' \\ ik\mu W = -ikSU \end{array} \right. \tag{4.2}$$

(4.2) est un système d'équations différentielles *du premier ordre*,

comme nous l'avions prévu en écrivant (3.1). Nous éliminerons W de ces équations, et l'on obtient alors le système suivant pour U et V :

$$\left\{\begin{array}{l} U' = -ik\mu V \\ V' = -ik\left(\varepsilon - \frac{S^2}{\mu}\right)U. \end{array}\right. \qquad (4.3)$$

Rappelons que $W = -SU/\mu$. Le système (4.3) est analogue à celui que nous avons obtenu dans le cas de la propagation normale [4], avec la seule différence que la quantité $\varepsilon - \frac{S^2}{\mu}$ y était remplacée par ε. Donc, dans le cas de la propagation normale, $S = 0$ et alors $W = 0$, ce que nous avions bien trouvé. Il doit donc y avoir une relation entre S et l'angle d'incidence. En effet, $S = C^{te}$ exprime la loi des sinus. Pour le voir, écrivons, par exemple, que la composante tangentielle de $\vec{E}$, en l'occurrence E_x, reste continue au passage d'un milieu homogène à un milieu inhomogène, passage qui a lieu au niveau du plan $z = z_0$. Si ε_0, μ_0 et φ_0 sont les paramètres caractéristiques et l'angle d'incidence dans le milieu homogène, on devra avoir :

$$E_0(z_0)e^{i(\omega t - k\sqrt{\varepsilon_0\mu_0}y \sin\varphi_0)} = U(z_0) . e^{i(\omega t - kSy)}$$

quel que soit y, d'où la relation :

$$\sqrt{\varepsilon_0\mu_0} \sin\varphi_0 = S = C^{te}.$$

Dans le cas de l'onde 2, on a, par définition, $E_x = H_y = H_z = 0$. Notre règle de substitution nous conduit au système suivant :

$$\left\{\begin{array}{l} U' = -ik\varepsilon V \\ V' = -ik\left(\mu - \frac{S^2}{\varepsilon}\right)U \end{array}\right. \qquad (4.4)$$

qui est l'analogue de (4.3) et où l'on a posé :

$$\left\{\begin{array}{l} H_x = U(z) . e^{i(\omega t - kSy)} \\ E_y = -V(z) . e^{i(\omega t - kSy)} \\ E_z = -W(z) . e^{i(\omega t - kSy)} \end{array}\right.$$

W est relié à U par la relation $W = -SU/\varepsilon$.

Dans le cas de l'onde 1, U et V satisfont aux équations suivantes :

$$\frac{d^2U}{dz^2} - \frac{d \log \mu}{dz} \cdot \frac{dU}{dz} + k^2(\varepsilon\mu - S^2)U = 0, \qquad (4.5)$$

$$\frac{d^2V}{dz^2} - \frac{d\left[\log\left(\varepsilon - \frac{S^2}{\mu}\right)\right]}{dz} \cdot \frac{dV}{dz} + k^2(\varepsilon\mu - S^2)V = 0, \qquad (4.6)$$

tandis que dans le cas de l'onde 2 on a :

$$\frac{d^2U}{dz^2} - \frac{d \log \varepsilon}{dz} \cdot \frac{dU}{dz} + k^2(\varepsilon\mu - S^2)U = 0, \qquad (4.7)$$

$$\frac{d^2V}{dz^2} - \frac{d\left[\log\left(\mu - \frac{S^2}{\varepsilon}\right)\right]}{dz} \cdot \frac{dV}{dz} + k^2(\varepsilon\mu - S^2)V = 0. \qquad (4.8)$$

5. Les équations des champs. — Examinons maintenant de plus près le système (4.3). Nous venons de voir qu'il est équivalent aux équations (4.5) et (4.6) qui sont du second ordre. Il en résulte que U et V sont chacun une combinaison linéaire de deux solutions particulières. Soient U_1, V_1 et U_2, V_2 deux telles solutions ; elles vérifient les équations :

$$\begin{cases} U_1' = -ik\mu V_1, \\ V_1' = -ik\left(\varepsilon - \frac{S^2}{\mu}\right)U_1, \end{cases} \qquad \begin{cases} U_2' = -ik\mu V_2, \\ V_2' = -ik\left(\varepsilon - \frac{S^2}{\mu}\right)U_2. \end{cases}$$

Il en résulte que :

$$V_1U_2' - U_1'V_2 = 0, \qquad U_1V_2' - V_1'U_2 = 0,$$

d'où :

$$\frac{d}{dz}(U_1V_2 - U_2V_1) = 0.$$

Ceci signifie que le déterminant :

$$D = \begin{vmatrix} U_1 & V_1 \\ U_2 & V_2 \end{vmatrix}$$

de deux solutions arbitraires de (4.3) a une valeur constante. C'est un invariant de notre système.

Remarque. — Ce résultat pouvait être prévu, car il est en relation étroite avec le wronskien d'une équation différentielle linéaire du second ordre. Rappelons que si $y_1(z)$ et $y_2(z)$ sont deux solutions de l'équation :

$$\frac{d^2y}{dz^2} + a(z)\frac{dy}{dz} + b(z)y = 0,$$

on a :

$$y_1y_2' - y_2y_1' = D_0e^{-A(z)} \qquad (5.1)$$

où :

$$D_0 = y_1(0)y_2'(0) - y_2(0)y_1'(0) \qquad \text{et} \qquad A(z) = \int a(z)dz.$$

Dans notre cas, on a $a(z) = -\frac{d \log \mu}{dz}$, donc $A = -\log \mu$, et, d'après (5.1) :

$$U_1U_2' - U_2U_1' = D_0e^{-A(z)} = D_0\mu. \qquad (5.2)$$

D'autre part :

$$D = \begin{vmatrix} U_1 & V_1 \\ U_2 & V_2 \end{vmatrix} = \frac{i}{k\mu} \begin{vmatrix} U_1 & U_1' \\ U_2 & U_2' \end{vmatrix} = \frac{i}{k\mu}(U_1U_2' - U_2U_1')$$

d'où, compte tenu de (5.2) :

$$D = \frac{i}{k\mu} D_0\mu = \frac{iD_0}{k} = C^{te}$$

et nous retrouvons ainsi, par une autre voie, le résultat précédent.

Rappelons aussi en passant un autre résultat de la théorie des équations différentielles. En partant des deux équations déjà écrites :

$$\begin{aligned} V_1U_2' - U_1'V_2 &= 0, \\ U_1V_2 - U_2V_1 &= D, \end{aligned}$$

on déduit que :

$$U_1U_2' - U_2U_1' = D\frac{U_2'}{V_2} = -ikD\mu,$$

et, par suite :

$$\frac{d}{dz}\left(\frac{U_2}{U_1}\right) = -ikD\frac{\mu}{U_1^2},$$

équation qui, intégrée, nous donne :

$$U_2 = -ikDU_1\int\frac{\mu}{U_1^2}\,dz.$$

Cette fonction U_2 est, d'après la façon même dont nous l'avons obtenue, linéairement indépendante de U_1. Nous arrivons donc à la conclusion qu'il suffit de connaître une solution particulière de (4.5) pour en déduire la solution générale par une quadrature. On aura des résultats analogues pour les équations (4.6), (4.7) et 4.8).

Soient f, F et g, G deux solutions particulières pour U et V telles que $f(0) = G(0) = 0$ et $F(0) = g(0) = 1$. Les solutions générales telles que $U(0) = U_0$ et $V(0) = V_0$ s'écriront :

$$\begin{cases} U = FU_0 + fV_0, \\ V = GU_0 + gV_0, \end{cases}$$

ou, en notation matricielle :

$$\begin{bmatrix} U(z) \\ V(z) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} F(z) & f(z) \\ G(z) & g(z) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} U_0 \\ V_0 \end{bmatrix}.$$

D'après le résultat que nous avons trouvé plus haut, le déterminant de la matrice carrée doit être une constante. Sa valeur sera obtenue

en faisant $z = 0$. On trouve que $Fg - fG = 1$. Réciproquement, on peut exprimer U_0 et V_0 en fonction de U et de V et l'on trouve que :

$$\begin{bmatrix} U_0 \\ V_0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} g(z) & -f(z) \\ -G(z) & F(z) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} U(z) \\ V(z) \end{bmatrix} = [M(z)] \begin{bmatrix} U(z) \\ V(z) \end{bmatrix}. \quad (5.3)$$

La matrice $[M(z)]$ est, bien entendu, unimodulaire.

La signification de la matrice $[M(z)]$ est claire : elle relie entre elles les composantes des champs électrique et magnétique suivant deux plans normaux à Oz. D'après ce que nous avons vu au paragraphe précédent, la connaissance de U et de V suffit pour déterminer les champs eux-mêmes. On peut donc dire qu'un milieu stratifié dans lequel se propagent des ondes sinusoïdales, est complètement caractérisé par une matrice carrée à quatre éléments [M] dont le déterminant est égal à l'unité.

Remarque. — Dans le résumé d'une communication faite à une réunion de la Société d'Optique américaine [5], R. K. Luneberg indique qu'il a ramené notre problème à celui de l'intégration d'une équation de Riccati. Voici comment on peut montrer ceci. Posons :

$$R = \frac{U}{V}.$$

On a :

$$\frac{dR}{dz} = \frac{U'}{V} - \frac{U}{V^2} V' = \frac{U'}{V} - R^2 \frac{V'}{U},$$

d'où, compte tenu du système (4.3) :

$$\frac{dR}{dz} = ik\left[\left(\varepsilon - \frac{S^2}{\mu}\right)R^2 - \mu\right], \quad (5.4)$$

ce qui montre que R satisfait à une équation de Riccati. Si l'on connaît une solution particulière de (5.4), qui, pour $z = z_0$ prend la valeur $R_0 = U_0/V_0$, on a, compte tenu de la deuxième équation (4.3) :

$$\frac{V'}{V} = -ik\left(\varepsilon - \frac{S^2}{\mu}\right)\frac{U}{V} = -ik\left(\varepsilon - \frac{S^2}{\mu}\right)R,$$

d'où :

$$V(z) = V_0 e^{-ik\int_{z_0}^{z}\left(\varepsilon - \frac{S^2}{\mu}\right)R\,dz}$$

et par conséquent :

$$U(z) = R(z).V(z) = V_0 R e^{-ik\int_{z_0}^{z}\left(\varepsilon - \frac{S^2}{\mu}\right)R\,dz}.$$

On peut aussi partir de la première équation (4.3) en l'écrivant sous la forme :

$$\frac{U'}{U} = -ik\mu\frac{V}{U} = -ik\frac{\mu}{R},$$

d'où :

$$U(z) = U_0 e^{-ik\int_{z_0}^{z} \frac{\mu}{R} dz},$$

$$V(z) = \frac{U(z)}{R(z)} = \frac{U_0}{R} e^{-ik\int_{z_0}^{z} \frac{\mu}{R} dz}.$$

Nous aurions pu introduire le rapport $V/U = Q$ au lieu de R. On trouve, par un raisonnement tout à fait analogue à celui que nous venons de faire, que Q est solution de l'équation différentielle du type Riccati suivante :

$$\frac{dQ}{dz} = ik\left[\mu Q^2 - \left(\varepsilon - \frac{S^2}{\mu}\right)\right].$$

6. Propagation dans les milieux dont les paramètres présentent des discontinuités. — Nous examinerons maintenant ce qui se passe lorsqu'il y a des plans $z = z_k$ où les paramètres caractéristiques du milieu ε et μ présentent des discontinuités. Un cas particulier important du problème que nous envisageons, est celui des empilements de lames homogènes à faces parallèles.

On sait que les équations de Maxwell montrent que le passage des champs par une surface de discontinuité des paramètres se fait de façon que leurs composantes suivant le plan tangent à cette surface, soient continues. Ici, ces plans sont les plans $z = z_k$ et les composantes qui restent continues sont U et V. Envisageons d'abord le cas où il y a un seul plan de discontinuité $z = z_1$ et supposons qu'on veuille relier les valeurs U_0 et V_0 de U et V au niveau $z = 0$ à celles de ces mêmes fonctions dans un plan $z > z_1$. Si $[M_1]$ et $[M_2]$ sont les matrices relatives aux espaces $0 \leqslant z \leqslant z_1$ et $z \geqslant z_1$ respectivement, on voit facilement que l'on aura :

$$\begin{bmatrix} U_0 \\ V_0 \end{bmatrix} = [M_1(z_1)][M_2(z)]\begin{bmatrix} U(z) \\ V(z) \end{bmatrix}.$$

Dans le cas plus général, où il y a n surfaces de discontinuité $z = z_k (k = 1, 2, \ldots, n)$ si $[M_k]$ est la matrice caractérisant l'espace $z_{k-1} \leqslant z \leqslant z_k$ les valeurs de U et de V en un point $z > z_n$ seront reliées à U_0 et V_0 par la relation :

$$\begin{bmatrix} U_0 \\ V_0 \end{bmatrix} = [M_1(z_1)][M_2(z_2)] \ldots [M_n(z_n)][M_{n+1}(z)]\begin{bmatrix} U(z) \\ V(z) \end{bmatrix} \quad (6.1)$$

On voit maintenant la raison pour laquelle nous avons choisi d'éliminer W dans le système (4.2), et aussi la raison pour laquelle nous avons introduit la notation matricielle.

C'est la façon la plus commode pour obtenir tous les renseignements sur la propagation des ondes lorsqu'il y a des plans de discontinuité des paramètres.

Examinons maintenant de plus près le cas particulier que nous venons de signaler. Les paramètres caractéristiques du milieu, ε et μ, gardent une valeur constante ε_k et μ_k pour $z_{k-1} \leqslant z \leqslant z_k$. Pour un de ces tronçons de milieu homogène, le système (4.3) devient :

$$\frac{dU}{dz} = -ik\mu_m V,$$
$$\frac{dV}{dz} = -ik\left(\varepsilon_m - \frac{S^2}{\mu_m}\right)U,$$

dont les solutions qui nous intéressent (correspondant à f, F, g et G) sont :

$$f_m = -i\sqrt{\frac{\mu_m}{\varepsilon_m}}\frac{1}{\cos\varphi_m}\sin\left[k\sqrt{\varepsilon_m\mu_m}(z - z_{m-1})\cos\varphi_m\right] = \frac{\mu_m}{\varepsilon_m}\frac{1}{\cos^2\varphi_m}G_m$$
$$g_m = F_m = \cos\left[k\sqrt{\varepsilon_m\mu_m}(z - z_{m-1})\cos\varphi_m\right].$$

Nous avons posé, compte tenu de la signification de S indiqué au paragraphe 4, $\varepsilon_m\mu_m - S^2 = \varepsilon_m\mu_m\cos^2\varphi_m$, φ_m représentant l'angle que fait la normale aux plans équiphases avec l'axe des z (angle des rayons avec la normale aux plans de discontinuité). Posons, pour simplifier l'écriture :

$$Y_m = \sqrt{\frac{\varepsilon_m}{\mu_m}}\cos\varphi_m, \qquad k_m = k\sqrt{\varepsilon_m\mu_m}\cdot\cos\varphi_m.$$

Avec ces notations, la matrice $[M_m(z)]$ s'écrit :

$$[M_m(z)] = \begin{bmatrix} \cos[k_m(z - z_{m-1})] & \frac{i}{Y_m}\sin[k_m(z - z_{m-1})] \\ iY_m\sin[k_m(z - z_{m-1})] & \cos[k_m(z - z_{m-1})] \end{bmatrix}.$$

A titre de vérification, on peut remarquer que le déterminant de $[M_m(z)]$ est bien égal à l'unité.

Ces formules sont valables pour l'onde 1. Elles le seront encore pour l'onde 2, à condition de définir Y_m par la relation :

$$Y_m = \sqrt{\frac{\mu_m}{\varepsilon_m}}\cos\varphi_m.$$

Nous avons ainsi retrouvé d'une façon très simple les formules relatives aux couches minces multiples que nous avions déjà exposées sous une autre forme [6]. Dans le cas de la propagation normale ($\varphi_m = 0$), les matrices $[M_m]$ sont identiques aux matrices $[S_m]$ introduites par A. Herpin [7].

7. **Analogies.** — Ainsi que nous l'annoncions dans l'introduction, nous consacrerons un paragraphe à esquisser quelques analogies existant entre notre problème, et quelques autres qui se présentent dans diverses branches de la physique et de la mécanique.

1° *Mécanique analytique.* — Examinons d'abord les équations canoniques de la mécanique analytique. Si l'on assimile z à un temps, U à une coordonnée généralisée et V à son moment conjugué, les équations canoniques du mouvement s'écrivent :

$$\frac{dU}{dz} = \frac{\partial H}{\partial V}, \qquad \frac{dV}{dz} = -\frac{\partial H}{\partial U}, \tag{7.1}$$

H étant la fonction hamiltonienne. La comparaison de (7.1) avec (4.3) montre que l'on doit avoir :

$$\frac{\partial H}{\partial V} = -ik\mu V, \qquad \frac{\partial H}{\partial U} = ik\left(\varepsilon - \frac{S^2}{\mu}\right)U$$

et, en intégrant,

$$H(U, V, z) = \frac{ik}{2}\left[\left(\varepsilon - \frac{S^2}{\mu}\right)U^2 - \mu V^2\right] + f(z),$$

$f(z)$ étant une fonction arbitraire de z.

On remarquera que la quantité entre crochets est :

$$U^2\varepsilon \cos^2 \varphi - \mu V^2 = \varepsilon U^2 - \mu(V^2 + W^2),$$

c'est-à-dire la différence entre la densité d'énergie électrostatique et magnétique. Puisque, d'autre part, H est la différence entre l'énergie cinétique et l'énergie potentielle, on voit que notre analogie nous conduit à assimiler l'énergie électrostatique à une énergie cinétique et l'énergie magnétique à une énergie potentielle. Si l'on était parti de l'onde 2, le parallélisme précédent aurait été renversé.

On retrouve ainsi rapidement un résultat général bien connu dans la théorie électromagnétique, que nous avions déjà signalé dans le cas de la propagation normale.

En particulier, les couches minces homogènes sont assimilables aux oscillations linéaires d'une masse dans un milieu résistant. Si v est la vitesse, F la force appliquée, m la masse et r le coefficient de résistance, on a (Schelkunoff [8]) :

$$m\frac{d(ve^{i\omega t})}{dt} + r(ve^{i\omega t}) = Fe^{i\omega t}$$

ce qui montre que l'impédance du milieu est $Z = r + i\omega m$. On pourrait raisonner de même pour les vibrations de torsion.

2° *Optique géométrique.* — Envisageons un système de révolution autour de l'axe Oz. Soit $n(x, y, z)$ son indice de réfraction et p et q

les cosinus directeurs du rayon suivant Ox et Oy multipliés par n. Si l'on se limite aux rayons paraxiaux, on a :

$$\frac{dx}{dz} = \frac{1}{n_0} p, \qquad \frac{dp}{dz} = 2n_1 x,$$

et un système analogue pour les deux autres variables conjuguées y et q. On a posé :

$$n(x^2 + y^2, z) = n_0(z) + (x^2 + y^2)n_1(z) + \dots$$

et l'on voit que chaque groupe de variables conjuguées est analogue aux variables U et V de notre problème. En particulier, le fait que $|\,[M]\,| = C^{te}$ exprime l'identité de Lagrange.

3° *Optique électronique.* — Cas analogue au précédent.

4° *Cordes vibrantes.* — Cette analogie est signalée par Schelkunoff [8]. Dans les cordes soumises à une tension constante τ, on a des ondes périodiques solutions des deux équations suivantes :

$$\frac{dF}{dx} = -(r + i\omega m)v, \qquad \frac{dv}{dx} = -\frac{i\omega}{\tau} F,$$

où m est la masse et r la résistance de la corde par unité de longueur. F est la force exercée en un point normalement à la corde et v la vitesse en ce point.

5° *Ondes calorifiques.* — Autre exemple donné par Schelkunoff [8]. On a, dans le cas général du problème à une dimension :

$$\frac{\partial T}{\partial x} = -\frac{v}{K}, \qquad \frac{\partial v}{\partial x} = -c\delta \frac{\partial T}{\partial t},$$

avec T = température, v = vitesse du courant de chaleur, K = conductivité thermique, δ = densité, c = chaleur spécifique. On déduira facilement à partir de ces données l'impédance caractéristique et la constante de propagation pour des ondes sinusoïdes.

6° *Lignes de transmission électriques.* — Si V et I sont respectivement la différence de potentiel et le courant en un point quelconque de la ligne, on a :

$$\frac{dV}{dz} = -ZI, \qquad \frac{dI}{dz} = -YV,$$

Z étant appelée impédance série et Y admittance shunt. Si R, G, L et C sont respectivement la résistance en série, la conductance en shunt, l'inductance en série et la capacité en shunt, on a :

$$Z = R + i\omega L \qquad Y = G + i\omega C.$$

La façon dont nous avons conduit le calcul revient à assimiler une ligne de transmission à un quadripole.

7° *Acoustique.* — Il suffit de reprendre l'analogie bien connue entre les problèmes acoustiques et électriques. Signalons que la première théorie des couches minces multiples a été faite par Lord Rayleigh à partir de la propagation des ondes acoustiques [9].

8° *Mécanique ondulatoire.* — L'équation de Schrödinger dans les problèmes à une dimension est analogue à celle obtenue pour U dans le cas de la propagation normale (avec $\mu = 1$). En particulier, l'étude de la barrière de potentiel rectangulaire est identique à celle d'une couche mince transparente en réflexion totale. L'effet tunnel signifie en langage optique qu'une couche mince transparente dans laquelle se propagent des ondes évanescentes, a un facteur de transmission non nul lorsque son épaisseur est une fraction de la longueur d'onde de la vibration incidente. Lorsque le potentiel est une fonction de la coordonnée d'espace, on a l'analogue d'une couche mince à indice variable. Lorsque ε est un polynôme du second degré en z, ou, ce qui revient au même, lorsqu'on arrête le développement en série de ε aux termes du second degré, on aboutit pour U à une équation analogue à celle de l'oscillateur de Planck. D'une façon générale, au lieu de l'équation :

$$\frac{d^2U}{dz^2} + \frac{4\pi^2}{\lambda^2}\varepsilon U = 0,$$

on a en mécanique ondulatoire, l'équation :

$$\frac{d^2\Psi}{dz^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2}[E - V(z)]\Psi = 0.$$

D'ailleurs, si $\mu = 1$, on a, dans le cas de l'onde 1, l'équation :

$$\frac{d^2U}{dz^2} + \frac{4\pi^2}{\lambda^2}[\varepsilon(z) - S^2]U = 0.$$

9° *Rayons X dans les cristaux.* — Dans ce cas, les paramètres caractéristiques du milieu sont des fonctions périodiques de z. En mécanique ondulatoire, ceci revient à supposer que V est une fonction périodique de z. Il y a d'ailleurs aussi une analogie avec le problème de la diffraction de la lumière par les liquides stratifiés par des ultrasons, ainsi qu'avec celui posé par l'explication du comportement des plaques Lippmann.

Pour ne pas allonger outre mesure ce travail, nous avons esquissé seulement les diverses analogies ; il est probable qu'en les approfondissant on trouverait des résultats intéressants. En particulier, la théorie des filtres optiques interférentiels gagnera certainement à être rapprochée de celle, déjà si étudiée, des filtres électriques et acoustiques.

8. Intégration de l'équation des champs suivant les puissances croissantes de k. — Nous avons vu plus haut que, dans le cas de l'onde 1, U était solution de l'équation différentielle suivante :

$$\frac{d^2y}{dz^2} - \frac{d \log \mu}{dz}\frac{dy}{dz} + k^2(\varepsilon\mu - S^2)y = 0,$$

que l'on peut écrire aussi sous la forme :

$$\frac{d}{dz}\left(\frac{y'}{\mu}\right) + k^2\left(\varepsilon - \frac{S^2}{\mu}\right)y = 0. \tag{8.1}$$

On voit que y est fonction de z, mais que, de plus, elle dépend du paramètre $k = 2\pi/\lambda$. Nous chercherons à en donner un développement en série entière par rapport à k, développement qui nous sera utile pour étudier le cas de la « couche de passage ». Pour cela, cherchons les solutions qui correspondent à F et à $f = i\Phi$. En supposant, comme nous l'avons déjà fait, que le milieu inhomogène commence au niveau $z = 0$, nos solutions particulières seront déterminées par les conditions initiales suivantes :

$$F(0) = 1, \qquad F'(0) = 0, \qquad \Phi(0) = 0, \qquad \Phi'(0) = -k\mu(0).$$

Il est évident que les solutions de (8.1) seront toutes de la forme :

$$y = \sum_{n=0} y_n k^{2n} \tag{8.2}$$

et en portant cette expression de y dans (8.1), on trouve que les y_n vérifient le système d'équations différentielles suivant :

$$\left\{\begin{array}{l} \dfrac{d}{dz}\left(\dfrac{y_0'}{\mu}\right) = 0 \\ \dfrac{d}{dz}\left(\dfrac{y_1'}{\mu}\right) = -\left(\varepsilon - \dfrac{S^2}{\mu}\right)y_0 \\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot \\ \dfrac{d}{dz}\left(\dfrac{y_n'}{\mu}\right) = -\left(\varepsilon - \dfrac{S^2}{\mu}\right)y_{n-1} \\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot \end{array}\right.$$

d'où, par intégration,

$$\left\{\begin{array}{l} y_0 = C^{te} \text{ ou } C^{te} \displaystyle\int_0^z \mu\, dz \\ y_1 = -\displaystyle\int_0^z \mu\left[\int_0^z \left(\varepsilon - \frac{S^2}{\mu}\right) y_0\, dz\right] dz \\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot \\ y_n = -\displaystyle\int_0^z \mu\left[\int_0^z \left(\varepsilon - \frac{S^2}{\mu}\right) y_{n-1}\, dz\right] dz \\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot \end{array}\right.$$

Compte tenu des conditions initiales que nous venons d'indiquer, on aura :

$$\left\{\begin{array}{l} F_0 = 1 \\ F_1 = -\int_0^z \mu\left[\int_0^z\left(\varepsilon - \frac{S^2}{\mu}\right)dz\right]dz \\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot \\ F_n = -\int_0^z \mu\left[\int_0^z\left(\varepsilon - \frac{S^2}{\mu}\right)F_{n-1}dz\right]dz \\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot \end{array}\right.$$

et :

$$\left\{\begin{array}{l} \Phi_0 = -k\int_0^z \mu dz \\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot \\ \Phi_n = -\int_0^z \mu\left[\int_0^z\left(\varepsilon - \frac{S^2}{\mu}\right)\Phi_{n-1}dz\right]dz \\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot \end{array}\right.$$

où l'on a posé :

$$F = \sum_{n=0}^{\infty} F_n k^{2n}, \qquad \Phi = \sum_{n=0}^{\infty} \Phi_n k^{2n}. \tag{8.3}$$

Par souci de rigueur mathématique, nous allons démontrer que les séries que nous venons de trouver sont convergentes. Soit A une limite supérieure des fonctions ε et μ dans l'intervalle compris entre o et z. On vérifie facilement que :

$$|F_n| \leqslant A^{2n}\frac{z^{2n}}{(2n)!}, \qquad |\Phi_n| \leqslant kA^{2n+1}\frac{z^{2n+1}}{(2n+1)!}$$

et, par conséquent :

$$|F| \leqslant \sum A^{2n}k^{2n}\frac{z^{2n}}{(2n)!} \leqslant e^{Akz}, \quad |\Sigma\Phi_n k^{2n}| \leqslant \sum A^{2n+1}k^{2n+1}\frac{z^{2n+1}}{(2n+1)!} \leqslant e^{Akz},$$

ce qui prouve la convergence des séries (8.3). D'autre part, on voit que, en ne prenant que les premiers termes de ces séries, on aura une approximation d'autant meilleure que kz est plus petit, c'est-à-dire que l'épaisseur du milieu inhomogène est petite par rapport à la longueur d'onde de l'onde incidente. Quant aux variations des paramètres caractéristiques, elles peuvent être assez rapides, la seule condition étant que ceux-ci n'atteignent pas des valeurs trop grandes.

Toutes ces conditions sont remplies par la « couche de passage ». Nous la définirons comme étant un milieu inhomogène stratifié dont l'épaisseur est faible par rapport à la longueur d'onde de l'onde incidente, et dont les paramètres caractéristiques tout en restant finis, ont des variations aussi rapides que l'on veut. En optique, la « cou-

che de passage » a été observée depuis une centaine d'années déjà, car tous les verres sont attaqués au contact de l'air et ceci explique que les formules de Fresnel ne sont jamais vérifiées exactement. En particulier, au voisinage de l'angle de Brewster, la lumière réfléchie par eux présente une ellipticité mesurable (quoique très faible) et une vibration polarisée perpendiculairement au plan d'incidence n'est jamais éteinte par réflexion. La théorie de la « couche de passage » permet de rendre compte de ces phénomènes. Etablie d'abord à partir de la théorie de l'éther élastique par L. Lorenz [53], elle a été reprise par Drude [11] à partir de la théorie électromagnétique de la lumière. On peut reprocher au travail de Drude de ne pas faire apparaître clairement les approximations faites. Les développements qui vont suivre ont pour but de remédier à cet inconvénient et de plus, on y indique des formules valables pour des milieux doués de perméabilité magnétique. Elles peuvent être intéressantes dans la technique des hautes fréquences électriques qui fait parfois appel à de tels milieux.

L'approximation de Drude consiste à négliger dans le développement de F et de Φ suivant les puissances croissantes de k les termes en k^2 et ceux d'ordre plus élevé. C'est ce qui ressortira de nos calculs en comparant les résultats avec ceux obtenus par cet auteur. Pour commencer, nous garderons toutefois les termes en k^2. Notre première tâche est d'écrire la matrice [M] qui caractérise la « couche de passage ». Elle s'écrit sous la forme suivante en fonction de F et de Φ :

$$[M] = \begin{bmatrix} -\dfrac{\Phi'}{k\mu} & -i\Phi \\ -\dfrac{iF'}{k\mu} & F \end{bmatrix}.$$

A notre degré d'approximation, on a :

$$F = 1 - k^2\int_0^z \mu\mathcal{A}\,dz, \qquad F' = -k^2\mu\mathcal{A},$$

$$\Phi = -k\int_0^z \mu\,dz = -k\mathcal{B}, \qquad \Phi' = -k\mu + k^3\mu\int_0^z\left(\varepsilon - \frac{S^2}{\mu}\right)\mathcal{B}\,dz,$$

en posant :

$$\mathcal{A} = \int_0^z\left(\varepsilon - \frac{S^2}{\mu}\right)dz = \int_0^z \varepsilon\cos^2\varphi\,dz, \qquad \mathcal{B} = \int_0^z \mu\,dz.$$

Il s'ensuit que :

$$[M] = \begin{bmatrix} 1 - k^2\int^z\left(\varepsilon - \dfrac{S^2}{\mu}\right)\mathcal{B}\,dz & ik\mathcal{B} \\ ik\mathcal{A} & 1 - k^2\int_0^z \mu\mathcal{A}\,dz \end{bmatrix}. \tag{8.4}$$

On vérifie facilement que $|[M]| = 1$, si l'on néglige les puissances de k à partir de la troisième.

En effet :

$$|[M]| = 1 + k^2\left[\mathcal{A}\mathcal{B} - \int_0^z \mu\mathcal{A}dz - \int_0^z\left(\varepsilon - \frac{S^2}{\mu}\right)\mathcal{B}dz\right]$$

et le crochet est nul, comme on peut le voir, par exemple, en intégrant $\int_0^z \mu\mathcal{A}dz$ par parties.

Si l'on pose, ainsi que nous l'avons déjà fait :

$$Y_0 = \sqrt{\frac{\varepsilon_0}{\mu_0}}\cos\varphi_0, \qquad Y_1 = \sqrt{\frac{\varepsilon_1}{\mu_1}}\cos\varphi_1,$$

les indices zéro et un caractérisant respectivement le premier et le dernier milieu, qui sont homogènes, on a, d'après (11.1) et (11.2) en appelant $r_\perp$ et $t_\perp$ les coefficients de réflexion et de transmission pour l'onde 1 :

$$\left.\begin{aligned} r_\perp &= \rho_\perp e^{i\delta_\perp} \\ &= \frac{Y_0 - Y_1 - k^2\left[Y_0\int_0^z\left(\varepsilon - \frac{S^2}{\mu}\right)\mathcal{B}dz - Y_1\int_0^z \mu\mathcal{A}dz\right] + ik(Y_0Y_1\mathcal{B} - \mathcal{A})}{Y_0 + Y_1 - k^2\left[Y_0\int_0^z\left(\varepsilon - \frac{S^2}{\mu}\right)\mathcal{B}dz + Y_1\int_0^z \mu\mathcal{A}dz\right] + ik(Y_0Y_1\mathcal{B} + \mathcal{A})}\end{aligned}\right\} \quad (8.5)$$

$$\left.\begin{aligned} t_\perp &= \tau_\perp e^{i\psi_\perp} \\ &= \frac{2Y_0}{Y_0 + Y_1 - k^2\left[Y_0\int_0^z\left(\varepsilon - \frac{S^2}{\mu}\right)\mathcal{B}dz + Y_1\int_0^z \mu\mathcal{A}dz\right] + ik(Y_0Y_1\mathcal{B} + \mathcal{A})}\end{aligned}\right\} \quad (8.6)$$

On en déduit, à notre degré d'approximation :

$$\left\{\begin{aligned} \rho_\perp &= \frac{Y_0 - Y_1}{Y_0 + Y_1}\left\{1 + \frac{2Y_0Y_1\left[(Y_0^2\mathcal{B} - \mathcal{A})(Y_1^2\mathcal{B} - \mathcal{A}) - (A - B)(Y_0^2 - Y_1^2)\right]}{(Y_0^2 - Y_1^2)^2}k^2\right\}, \\ \operatorname{tg}\delta_\perp &\simeq \delta_\perp = \frac{2Y_0(Y_1^2\mathcal{B} - \mathcal{A})}{Y_0^2 - Y_1^2}k, \\ \tau_\perp &= \frac{2Y_0}{Y_0 + Y_1}\left\{1 + \left[\frac{Y_0A + Y_1B}{Y_0 + Y_1} - \frac{1}{2}\left(\frac{Y_0Y_1\mathcal{B} + \mathcal{A}}{Y_0 + Y_1}\right)^2\right]k^2\right\}, \\ \operatorname{tg}\Psi_\perp &\simeq \Psi_\perp = \frac{-k(Y_0Y_1\mathcal{B} + \mathcal{A})}{Y_0 + Y_1}, \end{aligned}\right. \quad (8.7)$$

en posant :

$$A = \int_0^z\left(\varepsilon - \frac{S^2}{\mu}\right)\mathcal{B}dz, \qquad B = \int_0^z \mu\mathcal{A}dz.$$

On constate que, si l'on néglige k^2, les coefficients de réflexion et de transmission obtenus sont les mêmes que ceux donnés par les formules de Fresnel. Par contre, il apparaît, aussi bien par réflexion

que par transmission, un déphasage qui est proportionnel à kd, donc petit (d est l'épaisseur de la « couche de passage »).

Si l'on passe au cas de l'optique avec $\mu = 1$, on retrouve les formules données par Drude, qui n'a envisagé d'ailleurs que l'onde réfléchie :

$$\left\{\begin{aligned} \rho_\perp &= \frac{Y_0 - Y_1}{Y_0 + Y_1}, \\ \delta_\perp &= \frac{4\pi d}{\lambda} \frac{\sqrt{\varepsilon_0}(\varepsilon_1 - \bar{\varepsilon})}{\varepsilon_0 - \varepsilon_1} \cos \varphi_0, \end{aligned}\right. \tag{8.8}$$

avec $\bar{\varepsilon} d = \int_0^z \varepsilon dz$. On arrive ainsi, dans le cas de l'onde 1, au résultat que nous annoncions plus haut.

Il y a un cas qui n'a été envisagé par aucun des auteurs cités, pour l'onde 1 tout au moins. C'est celui où les milieux extrêmes sont les mêmes, de façon plus générale, où $Y_0 = Y_1$. Alors, en reprenant les formules générales (8.5) et (8.6), on trouve :

$$\left\{\begin{aligned} \rho_\perp &= k \frac{Y_0^2 \mathcal{B} - \mathcal{A}}{2Y_0}, \\ \operatorname{tg} \delta_\perp &= \frac{2Y_0(Y_0^2 \mathcal{B} - \mathcal{A})}{k[Y_0^4 \mathcal{B}^2 - \mathcal{A}^2 - 2Y_0^2(A - B)]}, \\ \tau_\perp &= 1 + \frac{k^2}{2}\left[A + B - \frac{(Y_0^2 \mathcal{B} + \mathcal{A})^2}{4Y_0^2}\right], \\ \operatorname{tg} \Psi_\perp &\simeq \Psi_\perp = \frac{-k(Y_0^2 \mathcal{B} + \mathcal{A})}{2Y_0}. \end{aligned}\right. \tag{8.9}$$

On trouve, ainsi qu'on pouvait s'y attendre, que $\rho_\perp$ est un infiniment petit de l'ordre de kd, est que $\tau_\perp$ est très voisin de l'unité, tandis que le déphasage introduit par la traversée de la « couche de passage » est très faible. Ce qui est remarquable, c'est que l'onde réfléchie est déphasée de presque $\frac{\pi}{2}$ par rapport à l'onde incidente, ou, d'une façon plus précise, la tangente de ce déphasage est inversement proportionnelle à kd, si l'on néglige des termes proportionnels à kd et d'ordre supérieur.

Il est inutile de refaire le calcul pour l'onde 2. Nous arriverons à des formules identiques à celles que nous avons trouvées pour l'onde 1. Il faudra simplement définir convenablement les expressions que nous avons désignées par $\mathcal{A}$, $\mathcal{B}$, A et B, ce qui exige que l'on échange partout ε et μ dans les définitions données pour l'onde 1. On aura donc dans ce cas :

$$\mathcal{A} = \int_0^z \left(\mu - \frac{S^2}{\varepsilon}\right) dz, \quad \mathcal{B} = \int_0^z \varepsilon dz, \quad A = \int_0^z \left(\mu - \frac{S^2}{\varepsilon}\right) \mathcal{B} dz, \quad B = \int_0 \varepsilon \mathcal{A} dz.$$

N'oublions pas non plus que, dans ce cas :

$$Y_0 = \sqrt{\frac{\mu_0}{\varepsilon_0}} \cos \varphi_0, \qquad Y_1 = \sqrt{\frac{\mu_1}{\varepsilon_1}} \cos \varphi_1$$

et que le coefficient de transmission $t_{\parallel}$ donne le rapport des amplitudes complexes des vecteurs magnétiques tansmis et incident.

On retrouve les formules de Drude en supposant $\mu = 1$, à savoir :

$$\rho_{\parallel} = \frac{Y_0 - Y_1}{Y_0 + Y_1}$$

$$\delta_{\parallel} = \frac{4\pi d}{\lambda} \left(\frac{\bar{\varepsilon}}{\varepsilon_1} \cos^2 \varphi_1 + \frac{\varepsilon_1}{\tilde{\varepsilon}} \sin^2 \varphi_1 - 1 \right) \frac{\sqrt{\varepsilon_0 \varepsilon_1^2}}{\varepsilon_1 - \varepsilon_0} \frac{\cos \varphi_0}{\varepsilon_1 \cos^2 \varphi_0 - \varepsilon_0 \sin^2 \varphi_0},$$

avec $d/\tilde{\varepsilon} = \int_0^z dz/\varepsilon$. On arrive donc, dans le cas de l'onde 2 aussi, au résultat que nous attendions.

Le cas intéressant est celui qui correspond ici à l'incidence brewstérienne. C'est le cas que nous avons déjà envisagé pour l'onde 1, et il correspond à $Y_0 = Y_1$; ce serait aussi le cas où les deux milieux extrêmes sont identiques. On doit appliquer, dans ce cas, les formules (8.7) et nous trouvons dans le cas où $\mu = 1$ (optique) :

$$\rho_{\parallel} = \frac{\pi d}{\lambda} \left[Y_0 \bar{\varepsilon} + \frac{1}{Y_0} \left(\frac{\varepsilon_0 \sin^2 \varphi_0}{\tilde{\varepsilon}} - 1 \right) \right],$$

$$\tau_{\parallel} = 1 + \frac{k^2}{2} \left[A + B - \left(\bar{\varepsilon} + \varepsilon_0 - \frac{\varepsilon_0^2}{\tilde{\varepsilon}} \right)^2 \frac{d^2 \cos^2 \varphi_0}{4} \right],$$

$$\operatorname{tg} \delta_{\parallel} = \frac{2 Y_0 (Y_0^2 \mathcal{B} - \mathcal{A})}{k [Y_0^4 \mathcal{B}^2 - \mathcal{A}^2 - 2 Y_0^2 (A - B)]},$$

$$\operatorname{tg} \Psi_{\parallel} \simeq \Psi_{\parallel} = -\frac{\pi d}{\lambda} \left(\bar{\varepsilon} + \varepsilon_0 - \frac{\varepsilon_0^2}{\tilde{\varepsilon}} \right) \cos \varphi_0.$$

On remarquera que la théorie de Drude est inexacte au voisinage de l'angle de Brewster, ou, plus généralement, lorsque l'on a $Y_0 = Y_1$. Ceci provient de ce qu'il suppose que dans ce cas $\delta = \pi/2$ tandis qu'en réalité tg δ est proportionnel à $1/kd$, donc il est voisin seulement de $\pi/2$.

Les formules que nous venons de donner renseignent complètement sur l'état de polarisation de l'onde réfléchie et sur celui de l'onde transmise lorsque l'on connaît celui de l'onde incidente. Nous n'insisterons pas là-dessus.

Remarque. — Il n'est peut-être pas inutile de donner ici les formules donnant Y_0 et φ_0 pour les angles de Brewster en fonction des paramètres des deux milieux extrêmes. Dans le cas de l'onde 1, on a :

$$Y_0 = \sqrt{\frac{\varepsilon_0 \mu_0 - \varepsilon_1 \mu_1}{\mu_0^2 - \mu_1^2}}, \qquad \sin^2 \varphi_0 = \frac{\mu_1}{\varepsilon_0} \frac{\varepsilon_1 \mu_0 - \varepsilon_0 \mu_1}{\mu_0^2 - \mu_1^2},$$

tandis que pour l'onde 2 :

$$Y_0 = \sqrt{\frac{\varepsilon_0\mu_0 - \varepsilon_1\mu_1}{\varepsilon_0^2 - \varepsilon_1^2}}, \qquad \sin^2 \varphi_0 = \frac{\varepsilon_1}{\mu_0} \frac{\varepsilon_0\mu_1 - \varepsilon_1\mu_0}{\varepsilon_0^2 - \varepsilon_1^2}.$$

9. Les milieux à paramètres lentement variables. — Ce cas a déjà été étudié par Lord Rayleigh [9] et par Gans [12]. Ils ont retrouvé tous les deux la même formule de première approximation dans le cas de l'incidence normale. Nous avons d'ailleurs dans ce cas l'analogue d'un problème de mécanique ondulatoire qui a été beaucoup discuté pendant un certain temps et qui est celui du choc ou de la barrière de potentiel. On ne sera donc pas surpris que l'approximation des auteurs cités coïncide avec celle connue en mécanique quantique comme approximation de Brillouin-Jeffries-Kramers-Wentzel. Le premier qui paraît avoir étudié ce problème est d'ailleurs Liouville [13] et son mémoire date de plus de 100 ans. Lord Rayleigh indique dans son travail aussi la deuxième approximation.

Le cas de l'incidence oblique a été étudié par Gans, qui s'est surtout préoccupé du comportement du milieu au voisinage du plan où il y a réflexion totale d'après l'optique géométrique, et qui, avec nos notations, est caractérisé par le fait que $\varepsilon\mu - S^2$ s'y annule avant de devenir négatif. Mais Gans, de même que Lord Rayleigh, n'envisage que des milieux non magnétiques et n'étudie le cas de la réflexion totale que pour l'onde 1 en y supposant une variation linéaire de ε. Cette remarque est importante, car ses résultats ne sont pas, comme chez nous, immédiatement transposables pour l'onde 2.

Nous reprendrons ici le problème en supposant que l'approximation BJKW est valable. Cherchons donc dans quel cas ceci a lieu, en suivant une méthode indiquée par Schelkunoff [14]. Prenons d'abord l'onde 1. Dans ce cas, U est solution de l'équation différentielle (8.1). Des considérations, tant mathématiques (suppression du terme en y') que physiques, nous conduisent à introduire :

$$K = \frac{\mu}{\sqrt{\varepsilon\mu - S^2}},$$

qui est l'impédance caractéristique du milieu et à faire le changement de variable :

$$\zeta = k\int^z \sqrt{\varepsilon\mu - S^2}\, dz = \int^z \Gamma dz$$

qui introduit l'analogue de la projection suivant Oz du chemin optique, c'est-à-dire que $\zeta = k\int^z \sqrt{\varepsilon\mu} \cos \varphi dz$. Alors en posant :

$$y = \sqrt{K(\zeta)}.\bar{y},$$

on trouve que (8.1) devient :

$$\bar{y}'' + \left[1 - \frac{3}{4}\left(\frac{K'}{K}\right)^2 + \frac{1}{2}\frac{K''}{K}\right]\bar{y} = 0,$$

les accents indiquant des dérivations par rapport à ζ, qui est ici la variable indépendante.

Par conséquent, on a les deux solutions particulières linéairement indépendantes :

$$y = \sqrt{K(z)}\,.\,e^{\pm ik\int\sqrt{\varepsilon\mu - S^2}dz} \tag{9.1}$$

si $(K'/K)^2$ et K''/K sont négligeables devant 1. Elles sont rigoureuses dans les deux cas particuliers suivants :

a) $K = C^{te}$. L'impédance caractéristique du milieu est constante. Ceci conduit à la relation suivante entre ε et μ :

$$\varepsilon = \frac{\mu}{C^2} + \frac{S^2}{\mu}$$

en désignant par C la valeur constante de K. Dans le cas particulier de l'optique où $\mu = 1$, ceci correspond au cas d'un milieu homogène, car $\varepsilon = S^2 + \frac{1}{C^2} = C^{te}$. D'autre part, on a :

$$y = Ce^{\pm ik\int\frac{\mu}{c}dz}$$

ce qui, pour un milieu homogène, correspond aux ondes planes se propageant dans la direction des z croissants et décroissants.

b) $K = \frac{1}{(A\zeta + B)^2}$. Dans ce cas, l'impédance caractéristique du milieu est variable et l'on a les deux ondes suivantes :

$$y = \sqrt{K}e^{\pm ik\int\frac{\mu}{K}dz}.$$

On peut d'ailleurs indiquer un cas où ceci a lieu. En effet, en posant $\mu = Ce^{-az}$ et $\sqrt{\varepsilon\mu - S^2} = De^{az}$, on a :

$$\zeta = kD\int_0^z e^{az}dz = \frac{kD}{a}(e^{az} - 1)$$

et il s'ensuit que $B = AkD/a$ et $A = k^2CD/a^2$. La loi de variation de ε est $\varepsilon = (D^2e^{2az} + S^2)\frac{e^{az}}{C}$. Naturellement, a est une grandeur de même dimension que k, c'est-à-dire que c'est l'inverse d'une longueur. En particulier, on peut aussi avoir $a = k$. Dans tous les cas, on aura :

$$y = \sqrt{\frac{C}{D}}e^{-az}e^{\pm ikD\int e^{az}dz}.$$

En dehors des cas particuliers *a*) et *b*) que nous venons d'envisager, les solutions particulières (9.1) ne sont pas rigoureuses. Nous dirons que le milieu envisagé a des paramètres lentement variables dans le cas où les solutions approchées sont utilisables sans introduire d'erreur appréciable dans le résultat.

On peut étudier d'une manière analogue l'équation différentielle à laquelle satisfait V en posant :

$$V = \frac{1}{\sqrt{K(\zeta)}}\,\overline{V}.$$

On trouve alors une nouvelle équation pour $\overline{V}(\zeta)$ qui s'écrit :

$$\frac{d^2\overline{V}}{d\zeta^2} = \left[1 - \left(\frac{K'}{2K}\right)^2 + \frac{K''}{2K}\right]\overline{V},$$

et l'on voit que dans le cas où le milieu est à paramètres lentement variables, on a les solutions particulières suivantes pour V :

$$V = \frac{1}{\sqrt{K(z)}}\, e^{\pm ik\int\sqrt{\varepsilon\mu - S^2}\,dz}.$$

Nous nous proposons d'étudier maintenant de façon plus approfondie l'effet qu'a une couche d'un tel milieu comprise entre deux milieux homogènes indéfinis. Pour cela, il nous faut d'abord écrire la matrice [M]. On trouve sans difficulté que l'on a :

$$F = \sqrt{\frac{K_a}{K}}\cos\zeta, \qquad f = -i\sqrt{K_aK}\sin\zeta,$$

$$G = -i\,\frac{\sin\zeta}{\sqrt{K_aK}}, \qquad g = \sqrt{\frac{K}{K_a}}\cos\zeta.$$

L'indice *a* caractérise les valeurs que prennent les diverses quantités à la surface de la couche inhomogène (dans notre cas, le plan $z = 0$). Il s'ensuit que :

$$[M] = \begin{bmatrix} \sqrt{\dfrac{K_a}{K}}\cos\zeta & i\sqrt{K_aK}\sin\zeta \\ i\,\dfrac{\sin\zeta}{\sqrt{K_aK}} & \sqrt{\dfrac{K}{K_a}}\cos\zeta \end{bmatrix} \qquad (9.2).$$

A titre de vérification, on a $|[M]| = \cos^2\zeta + \sin^2\zeta = 1$. Il faut remarquer que, pour que les fonctions *f*, F, *g*, G soient reliées entre

elles par les équations (4.3), on doit supposer que K'/K est un infiniment petit négligeable devant les autres quantité finies.

Dans le cas d'un milieu homogène, K et Γ sont des constantes et puisque $K = K_a$, on trouve pour [M] :

$$[M] = \begin{bmatrix} \cos \Gamma z & iK \sin \Gamma z \\ i \dfrac{\sin \Gamma z}{K} & \cos \Gamma z \end{bmatrix}$$

qui est bien la matrice caractérisant une couche homogène d'épaisseur z. Ceci constitue une vérification supplémentaire pour l'exactitude de (9.2).

Connaissant ceci, la formule (11.1) nous donne les coefficients de réflexion r et de transmission t d'une telle couche inhomogène. On a :

$$\left\{ \begin{aligned} r &= \frac{E_0^-}{E_0^+} = \frac{\left(Y_0\sqrt{\dfrac{K_a}{K_b}} - Y_2\sqrt{\dfrac{K_b}{K_a}}\right)\cos\zeta + i\left(Y_0Y_2\sqrt{K_aK_b} - \dfrac{1}{\sqrt{K_aK_b}}\right)\sin\zeta}{\left(Y_0\sqrt{\dfrac{K_a}{K_b}} + Y_2\sqrt{\dfrac{K_b}{K_a}}\right)\cos\zeta + i\left(Y_0Y_2\sqrt{K_aK_b} + \dfrac{1}{\sqrt{K_aK_b}}\right)\sin\zeta}, \\ t &= \frac{E_2}{E_0^+} = \frac{2Y_0}{\left(Y_0\sqrt{\dfrac{K_a}{K_b}} + Y_2\sqrt{\dfrac{K_b}{K_a}}\right)\cos\zeta + i\left(Y_0Y_2\sqrt{K_aK_b} + \dfrac{1}{\sqrt{K_aK_b}}\right)\sin\zeta}. \end{aligned} \right.$$

Les indices 0 et 2 caractérisent les milieux homogènes extrêmes entre lesquels est comprise la couche inhomogène et l'indice b se rapporte à l'extrémité de la couche qui est au contact du milieu 2. Rappelons que ces formules sont valables tant pour une onde 1 que pour une onde 2. On peut chercher la condition à laquelle doit satisfaire une telle couche pour annuler le facteur de réflexion du dernier milieu. Si le milieu inhomogène est transparent, il faut avoir :

a) $\zeta = \frac{\pi}{2} + n\pi$ (n entier positif ou nul) et $K_aK_b = 1/Y_0Y_2$. Ceci signifie que le chemin optique dans la couche $\int_0^z \sqrt{\varepsilon\mu - S^2}\,dz$ est un multiple impair de $\lambda/4$ et que le produit des impédances terminales du milieu inhomogène est égal au produit des impédances des milieux homogènes qui l'entourent. En particulier, dans le cas d'une couche homogène, on retrouve la condition classique sur les épaisseurs et sur les indices.

b) $\zeta = n\pi$ et $Y_0K_a = Y_2K_b$. Cette fois-ci, $\int_0^z \sqrt{\varepsilon\mu - S^2}\,dz$ est un multiple entier de $\lambda/2$ et le rapport des impédances caractéristiques du milieu inhomogène à ses deux extrémités est égal à celui des impé-

dances caractéristiques des milieux extrêmes. En particulier, si l'on a une couche homogène, on voit que tout se passe comme si la couche intermédiaire n'existait pas, car :

$$r = \frac{Y_0 - Y_2}{Y_0 + Y_2}$$

et par conséquent $r = 0$ si $Y_0 = Y_2$, c'est-à-dire si les impédances des milieux extrêmes sont égales. On retrouve encore ici un résultat bien connu.

10. Etude particulière des équations différentielles des champs. — Le but de ce paragraphe est d'indiquer les méthodes qui nous paraissent les plus commodes pour étudier le comportement des fonctions U et V dans un milieu stratifié. Que l'on envisage l'onde 1 ou l'onde 2, on doit étudier un système d'équations différentielles de la forme :

$$\left\{\begin{aligned} \frac{dU}{dz} &= -Z(z)V, \\ \frac{dV}{dz} &= -Y(z)U \end{aligned}\right. \tag{10.1}$$

avec :

$$\left\{\begin{aligned} Z &= -ik\mu(z) \\ Y &= -ik\left[\varepsilon(z) - \frac{S^2}{\mu(z)}\right] \end{aligned}\right. \text{(onde 1)} \qquad \left\{\begin{aligned} Z &= -ik\varepsilon(z) \\ Y &= -ik\left[\mu(z) - \frac{S^2}{\varepsilon(z)}\right] \end{aligned}\right. \text{(onde 2)}$$

On peut utiliser la méthode des approximations successives de Picard pour l'intégrer. Si l'on pose : $U_0 = U(0)$ et $V_0 = V(0)$, on a :

$$U(z) = U_0 + U_1(z) + U_2(z) + \dots, \qquad V(z) = V_0 + V_1(z) + V_2(z) + \dots,$$

avec :

$$U_n = -\int_0^z Z(x)V_{n-1}(x)dx, \qquad V_n = -\int_0 Y(x)U_{n-1}(x)dx.$$

On peut aussi utiliser la méthode de Schelkunoff [14] qui est plus générale que la précédente, car elle suppose que $Z(z) = Z_0(z) + \hat{Z}(z)$, $Y(z) = Y_0(z) + \hat{Y}(z)$ et que l'on connaît les solutions de :

$$\frac{dU_0}{dz} = -Z_0(z)V_0, \qquad \frac{dV_0}{dz} = -Y_0(z)U_0, \tag{10.2}$$

qui satisfont aux conditions aux limites habituelles. Alors les solu-

tions de (10.1) sont aussi des solutions des équations intégrales suivantes :

$$\left\{\begin{aligned} U(z) &= U_0(z) - \int_0^z \hat{Z}(x)V(x)U_1(z, x)dx \\ &\qquad - \int_0 Y(x)U(x)U_2(z, x)dx \\ V(z) &= V_0(z) - \int_0^z \hat{Z}(x)V(x)V_1(z, x)dx \\ &\qquad - \int_0^z \hat{Y}(x)U(x)V_2(z, x)dx \end{aligned}\right. \tag{10.3}$$

où $U_1(z, x)$, $U_2(z, x)$, $V_1(z, x)$, $V_2(z, x)$, sont des solutions de (10.2) avec les conditions initiales suivantes :

$$U_1(x, x) = 1, \quad V_1(x, x) = 0, \quad U_2(x, x) = 0, \quad V_2(x, x) = 1.$$

On pourrait montrer qu'on aboutit aux équations (10.3) à partir de notre matrice [M] et relier U_i et V_i aux fonctions f, F, g et G, mais nous ne nous y arrêterons pas ici.

On remplacera l'approximation de Picard ($Z_0(z) = Y_0(z) = 0$), qui ne conduit à des solutions convergeant assez rapidement que lorsque $Z(z)$ et $Y(z)$ sont petits, par celle qu'on déduit des équations (10.3) avec Z_0 et Y_0 constants. On sait que, dans ce cas, les solutions particulières correspondant à f, ..., c'est-à-dire à U_1, ..., sont :

$$U_1 = \cos \Gamma_0(z - x), \qquad U_2 = \frac{i}{K_0} \sin \Gamma_0(z - x),$$
$$V_1 = iK_0 \sin \Gamma_0(z - x), \qquad V_2 = \cos \Gamma_0(z - x),$$

avec $\Gamma_0 = \sqrt{-Y_0 Z_0}$, $K_0 = \sqrt{Z_0/Y_0}$. Il s'ensuit que l'on aura :

$$\left\{\begin{aligned} U(z) &= U_0(z) - \int_0^z \hat{Z}(x)V(x) \cos \Gamma_0(z - x)dx \\ &\qquad - iK_0 \int_0 Y(x)U(x) \sin \Gamma_0(z - x)dx \\ V(z) &= V_0(z) - \frac{i}{K_0} \int_0^z \hat{Z}(x)V(x) \sin \Gamma_0(z - x)dx \\ &\qquad - \int_0^z \hat{Y}(x)U(x) \cos \Gamma_0(z - x)dx \end{aligned}\right. \tag{10.4}$$

en posant :

$$\left\{\begin{aligned} U_0(z) &= U_0 \cos \Gamma_0 z + iK_0 V_0 \sin \Gamma_0 z \\ V_0(z) &= \frac{iU_0}{K_0} \sin \Gamma_0 z + V_0 \cos \Gamma_0. \end{aligned}\right.$$

On peut même expliciter, d'après Schelkunoff, les termes correctifs du premier ordre :

$$\left\{\begin{aligned} U_1(z) &= U_0[B(z)\cos\Gamma_0 z + iA(z)\sin\Gamma_0 z - iC(z)\sin\Gamma_0 z] \\ &\qquad - K_0V_0[A(z)\cos\Gamma_0 z + iB(z)\sin\Gamma_0 z + C(z)\cos\Gamma_0 z], \\ V_1(z) &= \frac{U_0}{K_0}[iB(z)\sin\Gamma_0 z + A(z)\cos\Gamma_0 z - C(z)\cos\Gamma_0 z] \\ &\qquad - V_0[iA(z)\sin\Gamma_0 z + B(z)\cos\Gamma_0 z + iC(z)\sin\Gamma_0 z], \end{aligned}\right.$$

avec :

$$\left\{\begin{aligned} A(z) &= \frac{1}{2}\int_0^z\left[\frac{\hat{Z}}{K_0} - K_0\hat{Y}\right]\cos 2\Gamma_0 x\,dx \qquad C(z) = \frac{1}{2}\int_0^z\left(\frac{\hat{Z}}{K_0} + K_0\hat{Y}\right)dx \\ B(z) &= -\frac{i}{2}\int_0^z\left[\frac{\hat{Z}}{K_0} - K_0\hat{Y}\right]\sin 2\Gamma_0 x\,dx. \end{aligned}\right.$$

Nous ne discuterons pas davantage les méthodes générales d'intégration des équations des champs. Nous rappelons seulement qu'il y a certains cas où la loi de variation des paramètres caractéristiques du milieu stratifié est telle que les champs s'expriment par l'intermédiaire de fonctions connues. Voici deux exemples indiqués par Behrens [15].

Dans le premier, on suppose que :

$$\varepsilon = \frac{a}{z^\alpha}, \qquad \mu = \frac{b}{z^\beta},$$

avec $\alpha + \beta = 2$ (Ici Behrens a fait une erreur en indiquant la condition $\alpha + \beta = -2$). Alors, on a pour l'onde 1 des solutions de la forme :

$$U = z^{\frac{1+\beta}{2}} f$$

f étant une fonction de Bessel d'ordre $\sqrt{\left(\frac{1+\beta}{2}\right)^2 - k^2ab}$ de la variable $u = ikSz$. Pour l'onde 2, on a un résultat analogue en échangeant partout α et β. Ce résultat n'est pas valable dans le cas de l'incidence normale, car alors $S = 0$.

Le deuxième exemple est celui où :

$$\varepsilon = ae^{\alpha z}, \qquad \mu = be^{\beta z}.$$

Dans le cas de l'onde 1, on a $U = e^{\frac{\beta}{2}z} . f$, f étant une fonction de Bessel d'ordre $\sqrt{\beta^2 + 4k^2S^2}/(\alpha + \beta)$ de la variable :

$$u = k\int\sqrt{\varepsilon\mu}\,dz = \frac{2k}{\alpha+\beta}\sqrt{ab}\,e^{\frac{\alpha+\beta}{2}z}.$$

Pour obtenir les résultats correspondant à l'onde 2, il faut échanger dans les formules précédentes α et β. Dans le cas optique, $\mu = 1$ ($b = 1$, $\beta = 0$) et l'on a des fonctions de Bessel de la variable $u = \frac{2k}{\alpha}\sqrt{a}e^{-\frac{\alpha z}{2}}$ et d'ordre $2kS/\alpha$ pour l'onde 1 et $\sqrt{1 + \frac{4k^2S^2}{\alpha^2}}$ pour l'onde 2. Si, de plus, on étudie uniquement ce qui se passe sous incidence normale, $S = 0$, et l'on est conduit à des fonctions de Bessel d'ordre 0 et 1.

Signalons aussi que nous avons étudié de façon détaillée [16] le cas où l'on est en incidence normale et où $\varepsilon = \varepsilon_0(az + 1)^{-4}$, $\mu = 1$. D'ailleurs, si l'on est en incidence normale et si $\mu = 1$, on est conduit aussi à des fonctions de Bessel lorsque $\varepsilon = \varepsilon_0(az + 1)^m$. Ce sont alors des fonctions d'ordre $(m + 1)/(m + 2)$ et $-1/(m + 2)$ de la variable $u = k\int\sqrt{\varepsilon}dz$.

U sera exprimé par l'intermédiaire de fonctions de Legendre si, dans le cas de l'onde 1, on a :

$$\varepsilon = \frac{1}{\mu_0(1 - z^2)}\left[S^2 + \frac{l(l+1)}{k^2(1 - z^2)}\right], \qquad \mu = \mu_0(1 - z^2).$$

U sera un polynôme en z lorsque l est un entier positif ou nul. Si l'on ajoute à l'expression de ε que nous venons de donner, le terme $-p^2/k^2\mu_0(1 - z^2)^3$ avec p entier, U sera une fonction de Legendre associée. L'échange de ε et de μ conduira aux conditions analogues pour l'onde 2.

On peut aussi exprimer U par l'intermédiaire de fonctions d'Hermite, Laguerre etc. Nous ne nous y arrêterons pas ici.

Il est probable d'ailleurs que les développements des machines à calculer modernes, rendront en grande partie inutiles les longs calculs nécessités par l'étude des cas où les paramètres caractéristiques d'un milieu stratifié ont une loi de variation quelconque.

11. Les coefficients de réflexion et de transmission. — Nous nous proposons de donner dans ce paragraphe les expressions des grandeurs observables dans les milieux homogènes qui limitent le milieu stratifié envigagé. D'après ce que nous avons vu jusqu'à présent, celui-ci est complètement caractérisé par la matrice $[M] = [M_{ij}]$. Le premier et le dernier milieu seront caractérisés, pour une onde incidente déterminée, par leurs « impédances caractéristiques ». Pour les besoins de l'optique, il sera plus commode d'introduire des

« admittances caractéristiques » que nous désignerons par Y_0 et Y_{p+1} [1]. Nous aurons donc, pour l'onde 1 :

$$Y_0 = \sqrt{\frac{\varepsilon_0}{\mu_0}} \cos \varphi_0, \qquad Y_{p+1} = \sqrt{\frac{\varepsilon_{p+1}}{\mu_{p+1}}} \cos \varphi_{p+1},$$

et pour l'onde 2 :

$$Y_0 = \sqrt{\frac{\mu_0}{\varepsilon_0}} \cos \varphi_0, \qquad Y_{p+1} = \sqrt{\frac{\mu_{p+1}}{\varepsilon_{p+1}}} \cos \varphi_{p+1}.$$

Cherchons les coefficients de réflexion et de transmission dûs au milieu stratifié. Pour cela, on se souviendra que, par définition, U_0 et V_0 représentent *les champs* dans le premier milieu, champs qui résultent de la superposition de l'onde incidente et de l'onde réfléchie. Nous étions obligés d'envisager les champs et non pas les ondes se propageant dans les deux sens, parce que cette décomposition en onde incidente et onde réfléchie est artificielle et ne correspond à aucune réalité physique dans le milieu stratifié. Si l'on désigne par E_0^+ et E_0^- les amplitudes (complexes) des ondes incidente et réfléchie dans le premier milieu, et par E_{p+1} celle de l'onde transmise dans le dernier milieu, le coefficient de réflexion est, par définition :

$$r = \rho e^{i\delta_r} = \frac{E_0^-}{E_0^+},$$

tandis que le coefficient de transmission est :

$$t = \tau e^{i\delta_t} = \frac{E_{p+1}}{E_0^+}.$$

Ce que nous nous proposons maintenant, c'est de déterminer r et t en fonction des Y_i et des M_{ij}. Pour cela, on se souviendra que, pour l'onde 1 :

$U_0 = E_0^+ + E_0^-, \quad V_0 = Y_0(E_0^+ - E_0^-), \quad U = E_{p+1}, \quad V = Y_{p+1}E_{p+1},$

et, par conséquent, la relation matricielle :

$$\begin{bmatrix} U_0 \\ V_0 \end{bmatrix} = [M] \begin{bmatrix} U \\ V \end{bmatrix}$$

est équivalente aux deux relations suivantes :

$$\begin{cases} E_0^+ + E_0^- = (M_{11} + Y_{p+1}M_{12})E_{p+1} \\ Y_0(E_0^+ - E_0^-) = (M_{21} + Y_{p+1}M_{22})E_{p+1} \end{cases}$$

(1) Nous avons caractérisé le dernier milieu par l'indice $p+1$ parce que nous supposons qu'il y a $p+1$ plans $z = z_i$ de discontinuité des paramètres du milieu stratifié. Dans le cas des couches multiples homogènes, ceci signifie qu'il y a p couches.

d'où l'on déduit :

$$\left\{\begin{array}{ll} r = \dfrac{E_0^-}{E_0^+} = \dfrac{Y_0(M_{11} + Y_{p+1}M_{12}) - (M_{21} + Y_{p+1}M_{22})}{Y_0(M_{11} + Y_{p+1}M_{12}) + (M_{21} + Y_{p+1}M_{22})} = \dfrac{\mathcal{N}}{\varpi} & (11.1) \\ t = \dfrac{E_{p+1}}{E_0^+} = \dfrac{2Y_0}{\varpi}; & (11.2) \end{array}\right.$$

On remarquera que r et t sont des coefficients de réflexion et de transmission pour les vecteurs électriques. Dans le cas où les milieux extrêmes ne sont pas absorbants. r est aussi le coefficient de réflexion pour le vecteur magnétique, tandis que le coefficient de transmission s'en déduit en multipliant t par Y_{p+1}/Y_0.

Ces formules sont encore valables pour l'onde 2, à condition d'y échanger les mots électrique et magnétique et de prendre les lettres qui correspondent à cette onde.

Le facteur de réflexion est donné par $R = |r|^2$, tandis que pour déterminer le facteur de transmission T, il faut tenir compte du fait que les surfaces (plans) d'onde dans les milieux extrêmes sont inégalement inclinées par rapport à l'axe des z. On aura donc :

$$T = Y_{p+1} |t|^2/Y_0.$$

Envisageons le cas d'une couche inhomogène transparente qui ne présente pas de discontinuités dans les valeurs des paramètres et supposons qu'on soit en réflexion vitreuse ordinaire, ce qui veut dire que $\varepsilon\mu - S^2 = \varepsilon\mu \cos^2 \varphi$ est une quantité réelle. Dans ces conditions, et si l'on envisage l'onde 1 par exemple, l'équation (8.1) montre que U est solution d'une équation différentielle du second ordre qui ne contient que des fonctions de z réelles comme coefficients de U et de ses dérivées. On pourra donc trouver des solutions qui soient ou bien réelles, ou bien purement imaginaires (¹). Ce que nous cherchons, ce sont les solutions particulières F et f, solutions qui sont définies, rappelons-le, par les conditions aux limites suivantes :

$$F(0) = 1, \qquad f(0) = F'(0) = 0, \qquad f'(0) = -ik\mu(0).$$

Il s'ensuit que F sera une fonction réelle de z, et f une fonction de z purement imaginaire que nous écrirons $f = i\Phi$, Φ étant une fonction réelle de z.

Compte tenu de ceci, la matrice [M] s'écrit :

$$[M] = \begin{bmatrix} -\dfrac{\Phi'}{k\mu} & -i\Phi \\ -\dfrac{iF'}{k\mu} & F \end{bmatrix}.$$

(¹) Ce ne sont pas d'ailleurs les seules solutions possibles. On peut trouver pour U une solution purement complexe qui satisfasse (8.1). Pour cela il suffira de poser $U = ae^{ib}$ avec a et b des fonctions de z.

Si l'on se rappelle l'analogie électrique que nous avons esquissée plus haut, on voit qu'une couche inhomogène transparente en réflexion non totale est équivalente, en ce qui concerne la propagation des ondes sinusoïdales, à une ligne ou un quadriple électrique ne contenant pas de résistance, mais seulement self-inductances et capacités.

Dans le cas où il y a plusieurs plans de discontinuité des paramètres du milieu inhomogène, la matrice résultante sera encore une matrice de la même forme que [M], c'est-à-dire ayant les éléments diagonaux réels et les éléments non diagonaux imaginaires purs. On le voit analytiquement, en multipliant entre elles les matrices $[M_i]$ correspondant aux différents tronçons de notre milieu qui ont les paramètres continus, ou physiquement, car la matrice finale doit encore caractériser un quadripole sans résistance.

Cherchons les expressions des coefficients de réflexion et de transmission dans le cas où la matrice [M] caractérisant le milieu stratifié est de la forme (11.3) :

$$r = \frac{Y_0\Phi' + k\mu Y_{p+1}F - i[F' - k\mu Y_0 Y_{p+1}\Phi]}{Y_0\Phi' - k\mu Y_{p+1}F + i[F' + k\mu Y_0 Y_{p+1}\Phi]}, \qquad (11.4)$$

$$t = \frac{-2Y_0 k\mu}{Y_0\Phi' - k\mu Y_{p+1}F + i[F' + k\mu Y_0 Y_{p+1}\Phi]}. \qquad (11.5)$$

Dans ces formules, F, Φ, F', Φ' et μ représentent les valeurs de ces fonctions à la limite supérieure du milieu stratifié. En d'autres termes, si celui-ci a une épaisseur d, $F = F(d)$, ... $\mu = \mu(d)$.

Le facteur de réflexion est :

$$R = |r|^2 = \frac{(Y_0\Phi' + k\mu Y_{p+1}F)^2 + (F' - k\mu Y_0 Y_{p+1}\Phi)^2}{(Y_0\Phi' - k\mu Y_{p+1}F)^2 + (F' + k\mu Y_0 Y_{p+1}\Phi)^2} \qquad (11.6)$$

et le facteur de transmission est :

$$T = \frac{4k^2\mu^2 Y_0 Y_{p+1}}{(Y_0\Phi' - k\mu Y_{p+1}F)^2 + (F' + k\mu Y_0 Y_{p+1}\Phi)^2}. \qquad (11.7)$$

On vérifie que l'on a $R + T = 1$, donc il n'y a pas d'énergie dissipée dans le milieu stratifié ; il est bien non absorbant.

Le déphasage δ_r introduit par la réflexion sur le milieu stratifié est donné par :

$$\text{tg}\, \delta_r = \frac{2Y_0(F'\Phi' + k^2\mu^2 Y_{p+1}^2 F\Phi)}{F'^2 - Y_0^2\Phi'^2 + k^2\mu^2 Y_{p+1}^2(F^2 - Y_0^2\Phi^2)} \qquad (11.8)$$

tandis que le déphasage δ_t introduit par la traversée du même milieu est :

$$\text{tg}\, \delta_t = \frac{F' + k\mu Y_0 Y_{p+1}\Phi}{-Y_0\Phi' + k\mu Y_{p+1}F}.$$

D'autre part, on a :

$$\operatorname{tg}(\delta_r - \delta_t) = \frac{k\mu Y_0 Y_{p+1}\Phi - F'}{k\mu Y_{p+1}F + Y_0\Phi'}. \qquad (11.10)$$

Remarques. — 1° Si l'on évalue à partir de (11.6) et (11.7) la quantité R + T, on trouve que la condition pour qu'elle soit égale à l'unité est que $F'\Phi - F\Phi' = k\mu$. Or ceci n'est autre chose que la condition pour que $|[M]| = 1$. On voit ainsi la signification physique de cette relation, qui est étroitement apparentée à la conservation de l'énergie de notre système.

2° On peut déduire de (11.6) la condition pour que le facteur de réflexion R s'annule. On trouve que l'on doit avoir :

$$Y_0^2(\Phi'^2 + k^2\mu^2 Y_{p+1}^2\Phi^2) + F'^2 + k^2\mu^2 Y_{p+1}^2 F^2 = 2k^2\mu^2 Y_0 Y_{p+1}. \qquad (11.11)$$

Y a-t-il des milieux stratifiés transparents non dispersifs qui ne réfléchissent pas pour un certain domaine spectral ? Le problème est assez délicat. L'équation (11.11) doit être vérifiée pour toutes les valeurs de k comprises dans le domaine spectral envisagé. Comme F et Φ dépendent du paramètre k, la résolution de (11.11) est équivalente à celle d'une infinité d'équations dont les inconnues sont, par exemple, les coefficients des diverses puissances de ε dans les développements en séries entières de ε et de μ. Nous n'approfondirons pas cette question.

12. La théorie des milieux stratifiés déduite de celle des empilements de couches minces homogènes. — Il est naturel d'envisager un milieu stratifié inhomogène quelconque comme résultant de la superposition d'une infinité de lames à faces parallèles homogènes et infiniment minces. Pour le physicien, l'idée est très naturelle, pour le mathématicien aussi, car ceci revient au fond à considérer une intégrale à partir de sa définition même comme limite d'une somme. Il est pourtant curieux de constater que presque personne jusqu'à présent n'ait pensé développer sur ces bases la théorie des milieux stratifiés. Le seul qui a eu cette idée est Lord Rayleigh [9] qui, dans le mémoire déjà cité, l'emploie pour retrouver les formules de la couche de passage. Mais son écriture est plus lourde que la nôtre et il lui a fallu sa grande habileté de calculateur pour arriver au but.

Nous allons reprendre en somme ce qu'il a fait, en le complétant. Nous partirons de la matrice $[M_j]$ qui caractérise chaque couche mince, matrice qui s'écrit, d'après ce que nous avons déjà dit :

$$[M_j] = \begin{bmatrix} \cos\beta_j & iK_j \sin\beta_j \\ i\dfrac{\sin\beta_j}{K_j} & \cos\beta_j \end{bmatrix}$$

en désignant par K_j l'impédance caractéristique du milieu, c'est-à-dire que :

$$K_j = \begin{cases} \sqrt{\dfrac{\mu_j}{\varepsilon_j}} \dfrac{1}{\cos \varphi_j} & \text{pour l'onde 1} \\ \sqrt{\dfrac{\varepsilon_j}{\mu_j}} \dfrac{1}{\cos \varphi_j} & \text{pour l'onde 2} \end{cases}$$

et en posant, ainsi que nous le ferons toujours, $\beta_j = k\sqrt{\varepsilon_j\mu_j - S^2}.z$.

Puisque la couche est infiniment mince, on développera suivant les puissances croissantes de β, qui sera ici $\beta_j = k\sqrt{\varepsilon_j\mu_j - S^2}dz$. Arrêtons-nous aux termes en β^2. Alors :

$$[M_j] = \begin{bmatrix} 1 - \dfrac{\beta_j^2}{2} & iK_j\beta_j \\ i\dfrac{\beta_j}{K_j} & 1 - \dfrac{\beta_j^2}{2} \end{bmatrix}$$

et la matrice correspondant au milieu stratifié entier sera le produit d'une infinité de matrices de cette forme :

$$[M] = \prod_j [M_j].$$

Gardons d'abord les termes en β_j uniquement. On a :

$$[M] = \begin{bmatrix} 1 & i(\varepsilon_j K_j \beta_j) \\ i\left(\varepsilon_j \dfrac{\beta_j}{K_j}\right) & 1 \end{bmatrix}$$

et puisque :

$$K_j\beta_j = k\mu_j dz, \qquad \frac{\beta_j}{K_j} = k\left(\varepsilon_j - \frac{S^2}{\mu_j}\right) dz \qquad \text{pour l'onde 1}$$

$$K_j\beta_j = k\varepsilon_j dz, \qquad \frac{\beta_j}{K_j} = k\left(\mu_j - \frac{S^2}{\varepsilon_j}\right) dz \qquad \text{pour l'onde 2}$$

il s'ensuit que, pour les deux ondes, on a, avec les notations paragraphe 8 :

$$\sum K_j\beta_j = \begin{Bmatrix} k\int \mu dz \\ k\int \varepsilon dz \end{Bmatrix} = k\mathcal{B}, \qquad \sum \frac{\beta_j}{K_j} = \begin{Bmatrix} k\int\left(\varepsilon - \dfrac{S^2}{\mu}\right) dz \\ k\int\left(\mu - \dfrac{S^2}{\varepsilon}\right) dz \end{Bmatrix} = k\mathcal{A},$$

c'est-à-dire que :

$$[M] = \begin{bmatrix} 1 & ik\mathcal{B} \\ ik\mathcal{A} & 1 \end{bmatrix}$$

et on retrouve, à notre degré d'approximation, le même résultat qu'à ce paragraphe.

Améliorons maintenant notre approximation et gardons les termes en β^2. On trouve :

$$[M]=\begin{bmatrix} 1-\sum\frac{\beta^2}{2}-\sum_{j=n}^{\infty}\frac{\beta_j}{K_j}\left(\sum_{m=1}^{n-1}\beta_m K_m\right) & i\left(\sum K_j\beta^j\right) \\ i\left(\sum\frac{\beta_j}{K_j}\right) & 1-\sum\frac{\beta^2}{2}-\sum_{j=n}^{\infty}K_j\beta_j\left(\sum_{m=1}^{n-1}\frac{\beta_m}{K_m}\right) \end{bmatrix}$$

Or on a :

$$\sum\frac{\beta_j^2}{2}=\frac{k^2}{2}\int(\varepsilon\mu-S^2)dz^2=0$$

$$\left.\begin{aligned} &\sum_{j=n}^{\infty}\frac{\beta_j}{K_j}\left(\sum_{m=1}^{n-1}\beta_m K_m\right)=k^2\int\left(\varepsilon-\frac{S^2}{\mu}\right)\mathcal{B}dz=k^2A, \\ &\sum_{j=n}^{\infty}K_j\beta_j\left(\sum_{m=1}^{n-1}\frac{\beta_m}{K_m}\right)=k^2\int\mu\mathcal{A}dz=k^2B \end{aligned}\right\}\quad \text{pour l'onde 1}$$

$$\left.\begin{aligned} &\sum_{i=n}^{\infty}\frac{\beta_j}{K_j}\left(\sum_{m=1}^{n-1}K_m\beta_m\right)=k^2\int\left(\mu-\frac{S^2}{\varepsilon}\right)\mathcal{B}dz=k^2A, \\ &\sum_{j=n}^{\infty}K_j\beta_j\left(\sum_{m=1}^{n-1}\frac{\beta_m}{K_m}\right)=k^2\int\varepsilon\mathcal{A}dz=k^2B \end{aligned}\right\}\quad \text{pour l'onde 2}$$

Il s'ensuit que :

$$[M]=\begin{bmatrix} 1-k^2\mathcal{A} & ik\mathcal{B} \\ ik\mathcal{A} & i-k^2B \end{bmatrix}$$

comme au paragraphe 8.

On voit ainsi que cette manière de développer les calculs équivaut à effectuer les développements des fonctions f, F, g et G suivant les puissances croissantes de k.

Du point de vue physique, il faut remarquer que nous tenons compte dans nos calculs des interférences qui se produisent même dans une couche infiniment mince. Si on les négligeait, on retrouverait la théorie, que nous avons donnée plus haut, des milieux à paramètres variant lentement.

13. Théorèmes généraux. — L'introduction de la matrice [M] pour caractériser un milieu stratifié quelconque permet de démontrer quelques théorèmes généraux relatifs à ces milieux. Ces théorèmes s'appliquent aussi aux empilements de couches minces homogènes qui sont un cas particulier de milieu stratifié. Réciproquement d'ailleurs, ainsi que nous l'avons signalé plus haut, un milieu stratifié

quelconque peut être envisagé comme résultant d'un empilement de couches homogènes infiniment minces et infiniment nombreuses. On peut donc dire que tous les théorèmes généraux relatifs aux couches minces homogènes multiples peuvent être généralisés sans plus aux milieux stratifiés inhomogènes quelconques. D'une façon plus précise, il faut insister sur le fait que ces théorèmes découlent essentiellement des matrices [M] et de certaines de leurs propriétés et non de la loi de variation des paramètres caractéristiques du milieu.

Nous avons déjà démontré le premier théorème dans le cas d'un empilement de couches minces homogènes [16]. La démonstration que nous en donnons maintenant est différente et se base uniquement sur une propriété des matrices [M].

Théorème 1. — Le facteur de transmission d'un milieu stratifié quelconque (absorbant ou non) est indépendant du sens de propagation des ondes. Ceci n'est pas vrai pour le facteur de réflexion.

Désignons par 1 et 2 les deux sens de propagation possibles des ondes. Si $[M_i]$ sont les matrices des diverses couches, la matrice caractérisant leur ensemble pour la propagation dans le sens 1 est :

$$[M]_1 = [M_1][M_2] \ldots [M_p],$$

tandis que pour la propagation dans le sens contraire, le même empilement de couches minces est caractérisé par la matrice :

$$[M]_2 = [M_p][M_{p-1}] \ldots [M_2][M_1].$$

Or chaque couche mince est équivalente à un quadripole réversible, c'est-à-dire qu'elle a ses éléments situés sur la diagonale principale, égaux. On peut démontrer alors facilement par induction complète le lemme suivant, si :

$$[M]_1 = [a_{ij}] \qquad \text{et} \qquad [M]_2 = [a'_{ij}]$$

on a $a_{ij} = a'_{ij} (i \neq j)$ et $a'_{11} = a_{22}$, $a'_{22} = a_{11}$. Il s'ensuit que si Y_0 et Y_{p+1} sont les « admittances » des milieux extrêmes, on a, pour la propagation dans le sens 1 :

$$T_p = \frac{4Y_0Y_{p+1}}{|\,Y_0a_{11} + Y_0Y_{p+1}a_{12} + a_{21} + Y_{p+1}a_{22}\,|^2}$$

et pour la propagation dans le sens contraire :

$$T'_p = \frac{4Y_0Y_{p+1}}{|\,Y_{p+1}a_{22} + Y_0Y_{p+1}a_{12} + a_{21} + Y_0a_{11}\,|^2},$$

ce qui démontre le théorème.

Pour l'ingénieur électricien familier de la théorie des quadripoles, ce théorème signifie que l'énergie transmise par un quadripole et

par le quadripole renversé est la même, car les matrices $[M]_1$ et $[M]_2$ représentent justement deux tels quadripoles. Le lemme invoqué est lui aussi bien connu, en substance tout au moins.

D'après ce que nous avons dit au début de ce paragraphe, ce théorème restera vrai pour des milieux stratifiés inhomogènes quelconques. On le voit d'ailleurs analytiquement aussi, car si les paramètres étaient des fonctions de la forme $f(z)$ pour la propagation dans le sens 1, ce sont des fonctions de la forme $f(d-z)$ pour la propagation dans le sens 2, le milieu stratifié étant supposé s'étendre entre les plans $z=0$ et $z=d$. On retrouve ainsi certaines propriétés que vérifient les solutions d'une équation différentielle linéaire et homogène du second ordre, mais le développement analytique de la démonstration serait plus long que la démonstration donnée à partir des empilements de couches minces homogènes.

Pour démontrer le théorème suivant, nous rappellerons d'abord la forme de la matrice [M] lorsque le milieu qu'elle caractérise est transparent (paramètre ε réel). Si l'on pose $[M]=[M_{ij}]$, M_{11} et M_{22} sont des fonctions réelles de z et M_{12} et M_{21} des fonctions purement imaginaires de la même variable. On s'en rend rapidement compte en remarquant que [M] peut être envisagé comme produit d'une infinité de matrices correspondant à des couches homogènes infiniment minces et que les matrices de ces couches sont de la même forme que celle de [M], ainsi que leur produit. On peut le voir aussi en cherchant la condition nécessaire et suffisante pour qu'un milieu stratifié quelconque compris entre deux milieux homogènes et transparents n'absorbe pas d'énergie. La démonstration faite par cette méthode est assez simple. Avec les notations déjà employées, si R et T désignent les facteurs de réflexion et de transmission de notre milieu stratifié, on a :

$$R=\left|\frac{Y_0(g+Y_3f)-(Y_3F-G)}{Y_0(g+Y_3f)+(Y_3F+G)}\right|^2=\left|\frac{\mathcal{A}-\mathcal{B}}{\mathcal{A}+\mathcal{B}}\right|^2,$$

$$T=\frac{4Y_0Y_3}{|Y_0(g+Y_3f)+(Y_3F+G)|^2}=\frac{4Y_0Y_3}{|\mathcal{A}+\mathcal{B}|^2},$$

donc :

$$R+T=\frac{|\mathcal{A}-\mathcal{B}|^2+4Y_0Y_3}{|\mathcal{A}+\mathcal{B}|^2}$$

et la condition nécessaire pour que $R+T=1$ (milieu non absorbant) s'écrit $Re(\mathcal{A}\mathcal{B}^*)=Y_0Y_3$, Re désignant la partie réelle de la quantité entre parenthèse et l'astérisque l'imaginaire conjuguée. Si l'on pose $f=a+ib$, $F=A+iB$, cette condition s'écrit :

$$-\left(Y_3a+\frac{b'}{k\mu}\right)\left(Y_3A+\frac{B'}{k\mu}\right)-\left(\frac{a'}{k\mu}-Y_3b\right)\left(\frac{A'}{k\mu}-Y_3B\right)\equiv Y_3,$$

identité équivalente aux trois équations suivantes :

$$a'A' + b'B' = 0, \qquad (13.1)$$
$$-(aB' + b'A) + a'B + bA' = k\mu, \qquad (13.2)$$
$$aA + bB = 0. \qquad (13.3)$$

A celles-ci il faut ajouter les deux équations qui expriment que $|[M]| = 1$:

$$-(a'B + b'A) + aB' + bA' = k\mu, \qquad (13.4)$$
$$a'A - b'B - aA' + bB' = 0. \qquad (13.5)$$

Si l'on soustrait (13.4) de (13.2), on obtient $aB' - a'B = 0$, d'où $a'/a = B'/B$, c'est-à-dire $a = KB$ ($K = C^{te}$), car $a(0) = B(0) = 0$. Compte tenu de ceci, l'équation (13.1) devient $B'(KA' + b') = 0$, d'où $b = K(1 - A)$, à moins que $B = 0$. L'équation (13.3) s'écrit :

$$[KA + K(1 - A)]B = KB = 0.$$

Si $K = 0$, on doit avoir $a = b = 0$, donc $f = 0$ ce qui est contraire à l'hypothèse. Donc $B = 0$ et, par suite, $a = 0$. La condition est suffisante car alors (13.5) est aussi vérifiée.

Nous venons donc de trouver que si la matrice [M] est de la forme $[M_{ij}]$ avec M_{11} et M_{22} réels et M_{12} et M_{21} imaginaires purs, le milieu n'est pas absorbant et réciproquement, si le milieu n'est pas absorbant [M] a cette forme.

Connaissant ceci, on peut démontrer le théorème suivant, qui généralise une propriété des empilements de couches minces homogènes signalée par Dufour [17], et que nous avons déjà énoncé en en esquissant la démonstration dans une Note aux *Comptes Rendus* [18].

Théorème 2. — Soit un milieu stratifié absorbant, limité par deux milieux homogènes transparents dont les paramètres caractéristiques sont (dans l'ordre suivant lequel ils sont rencontrés par l'onde

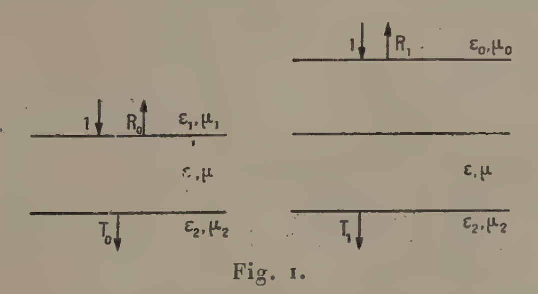


Fig. 1.

incidente) ε_1, μ_1 et ε_2, μ_2. Remplaçons le premier de ces deux milieux par un milieu stratifié transparent, qui sera limité d'un côté par un milieu homogène transparent ε_0, μ_0, et de l'autre par le milieu stratifié absorbant déjà envisagé (La figure 1 montre la disposition

des divers milieux). Si R_0, T_0 et R_1, T_1 sont les facteurs de réflexion et de transmission dans les deux cas envisagés, on a :

$$\frac{T_0}{1-R_0}=\frac{T_1}{1-R_1},$$

quelles que soient la fréquence, la polarisation ou l'orientation de l'onde plane incidente.

Le milieu absorbant sera caractérisé par la matrice :

$$[M_a]=\begin{bmatrix}\alpha+i\alpha_1 & \beta+i\beta_1\\ \gamma+i\gamma_1 & \delta+i\delta_1\end{bmatrix}$$

et le milieu transparent, d'après ce que nous venons de voir, par :

$$[M_t]=\begin{bmatrix} g & -if_1\\ -iG_1 & F\end{bmatrix}$$

chaque lettre désignant une fonction *réelle* de z.

En écrivant les expressions des R_i et des T_i, on trouve sans difficulté que :

$$\frac{T_0}{1-R_0}=\frac{Y_0Y_2}{a_0c_0+b_0d_0},\qquad \frac{T_1}{1-R_1}=\frac{Y_1Y_2}{a_1c_1+b_1d_1},$$

avec :

$$\begin{aligned}
a_1&=Y_0[g\alpha+f_1\gamma_1+Y_2(g\beta+f_1\delta_1)], & a_0&=Y_1(\alpha+Y_2\beta),\\
b_1&=Y_0[g\alpha_1-f_1\gamma+Y_2(g\beta_1-f_1\delta)], & b_0&=Y_1(\alpha_1+Y_2\beta_1),\\
c_1&=F\gamma+G_1\alpha_1+Y_2(F\delta+G_1\beta_1), & c_0&=\gamma+Y_2\delta,\\
d_1&=F\gamma_1-G_1\alpha+Y_2(F\delta_1-G_1\beta), & d_0&=\gamma_1+Y_2\delta_1.
\end{aligned}$$

Il s'ensuit que :

$$\frac{T_0}{1-R_0}=\frac{T_1}{1-R_1}=\frac{Y_2}{(\alpha+Y_2\beta)(\gamma+Y_2\delta)+(\alpha_1+Y_2\beta_1)(\gamma_1+Y_2\delta_1)},$$

ce qui démontre le théorème.

Celui-ci est vrai en particulier pour des empilements de lames homogènes en lumière naturelle et utilisées sous une incidence quelconque. Dufour l'a utilisé pour augmenter la résolution des interféromètres et aussi pour obtenir des filtres interférentiels à bande passante étroite.

Voici maintenant un théorème qui s'applique à un milieu stratifié d'un genre particulier, mais qu'on rencontre souvent dans la pratique.

Théorème 3. — Soit un milieu stratifié symétrique, c'est-à-dire un milieu qui présente un plan de symétrie $z=z_s$, qui comprend dans sa partie médiane une couche mince homogène (couche dont le milieu est dans le plan $z=z_s$) et qui est entouré extérieurement par le même

milieu homogène indéfini. Désignons par R′ et T′ les facteurs de réflexion et de transmission et par θ le déphasage à la réflexion dus à la propagation d'une onde depuis $z = z_s$ vers l'extérieur (fig. 2). Les facteurs de réflexion R et de transmission T du système symétrique entier sont :

$$R = \frac{4R' \sin^2(\beta - \theta)}{(1 - R')^2 + 4R' \sin^2(\beta - \theta)}, \qquad T = \frac{T'^2}{(1 - R')^2 + 4R' \sin^2(\beta - \theta)},$$

β étant $2\pi/\lambda$ fois le chemin optique dans la couche homogène.

Nous n'entreprendrons pas ici la démonstration complète de ce

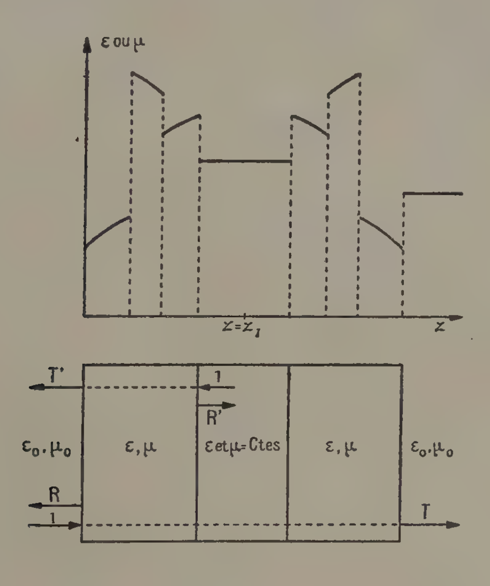


Fig. 2.

théorème, qui nous entraînerait trop loin. On remarquera simplement qu'il a été reconnu vrai dans un cas particulier : celui où l'on a deux couches absorbantes identiques entourant une couche transparente, ces trois couches étant homogènes ([1]). Dans ce cas, le système symétrique est caractérisé par une matrice de la forme $[M_1][M_2][M_1]$, cha-

([1]) C'est le cas de l'interféromètre de Fabry-Pérot. La démonstration détaillée de la formule donnant T a été donnée par Hadley et Dennison [19], à partir de la résolution d'un système, assez compliqué, de 8 équations linéaires à 8 inconnues.

que matrice du produit représentant un quadripole réversible. Dans le cas général, il faut démontrer la même propriété à partir d'un produit analogue de trois matrices, mais telles que $[M_1]$ ne soit plus un quadripole réversible, mais un quadripole quelconque. La matrice caractérisant le système symétrique est, évidemment dans tous les cas, une matrice de quadripole réversible.

De tels milieux stratifiés symétriques sont utilisés actuellement dans la fabrication des filtres interférentiels. On a utilisé surtout jusqu'à présent, des systèmes du genre Fabry-Pérot, mais on tend actuellement à construire des filtres à bande passante étroite comprenant un plus grand nombre de couches, mais toujours symétriques.

Le théorème que nous venons d'énoncer permettra de discuter les principales propriétés de tels filtres.

Indiquons maintenant un théorème simple relatif aux couches multiples homogènes :

Théorème 4. — Une couche mince homogène et transparente n'a aucun effet sur l'onde sinusoïdale plane qui la traverse si son épaisseur est telle que l'on ait $nd \cos \varphi = m\lambda/2$ avec m entier quelconque ; n, d et φ étant respectivement l'indice de réfraction $(\sqrt{\varepsilon\mu})$, l'épaisseur et l'angle d'incidence dans la couche. Naturellement, l'onde qui se propage dans la couche ne doit pas être évanescente.

En effet, dans ce cas $\beta = m\pi$ et la matrice $[M]$ qui caractérise la couche est telle que $[M] = (-1)^m[I]$, $[I]$ étant la matrice unité, ce qui démontre le théorème.

Ceci permet de modifier les variations spectrales des coefficients de réflexion et de transmission d'un empilement de couches minces, tout en gardant leur valeur pour une certaine fréquence. Une application importante en a été faite aux traitements antiréfléchissants du verre. On sait qu'avec deux couches transparentes d'épaisseur optique $\lambda/4$ et d'indices de réfraction convenablement choisis, on peut annuler R pour la longueur d'onde λ, mais ses variations avec la fréquence de l'onde incidente sont assez rapides. On obtient un système quasi-achromatique en interposant entre les deux couches précédentes une autre d'épaisseur optique $\lambda/2$ et d'indice convenable. C'est ainsi que l'on a réalisé les traitements anti-reflets les plus efficaces connus jusqu'à présent.

Remarques. — 1° Dans le travail déjà cité, A. Herpin énonce la proposition suivante [7] : un ensemble de n couches minces homo-

gènes est équivalent à un système de deux couches appropriées, mais n'est pas équivalent, en général, à une seule couche mince.

Nous essaierons de trouver la raison profonde de cette propriété des couches minces. La matrice $[M_m]$ constitue, ainsi que nous l'avons montré plus haut, une représentation de la m^e couche [1]. Dans le cas des couches homogènes, cette matrice est caractérisée par les deux propriétés suivantes : 1° son déterminant est égal à l'unité ; 2° ses termes diagonaux sont égaux. Le produit de deux ou d'un nombre quelconque de telles couches ne possède que la première propriété. Il est facile de voir qu'il forme un groupe. La proposition de Herpin signifie que les systèmes de 2, 3, etc., couches minces font partie d'un groupe dont la couche mince unique est exclue.

Herpin a abouti à sa conclusion en décomposant d'abord [M] et ensuite le produit de plusieurs telles matrices suivant les matrices de Pauli. Dans le premier cas, on ne fait intervenir que les deux premières matrices de Pauli σ_1 et σ_2 et dans le second cas, on doit introduire aussi la troisième matrice de Pauli σ_3. Ceci provient justement de ce que σ_1 et σ_2 ont les éléments de la diagonale principale égaux, tandis que σ_3 ne possède pas cette propriété.

Remarquons que la proposition d'Herpin est relative aux couches minces en incidence normale, tandis que notre raisonnement est valable quelle que soit la direction de l'onde incidente.

Du point de vue électrique, notre raisonnement revient à dire qu'une couche mince unique correspond à un quadripole réversible, tandis qu'un système de plusieurs couches minces correspond à un quadripole quelconque.

2° Une onde plane arrivant sous incidence rasante ($\varphi = 90°$) sur un milieu stratifié quelconque est réfléchie complètement. On s'en rend compte en remarquant que, dans ce cas, l'admittance Y_0 est nulle et la formule (11.1) montre que $R = 1$.

14. Les milieux stratifiés périodiques. — Ce sont des milieux dont les paramètres caractéristiques ε et μ sont des fonctions périodiques de z. Dans ce cas, U et V satisfont chacune à une équation différentielle du second ordre à coefficients fonctions périodiques de z. Par un changement de variable convenable, ces équations peuvent toujours être ramenées à la forme suivante :

$$y'' + J(z)y = 0,$$

(1) Nous empruntons à dessein le terme « représentation » à la théorie des groupes.

avec $J(z)$ fonction périodique de z de période d. Cette équation est dite équation de Hill d'après le nom d'un astronome qui l'a étudiée pour la première fois en mécanique céleste.

Nous commencerons par étudier ces milieux en partant de notre méthode générale, c'est-à-dire en les caractérisant par une matrice. Soit d la période du milieu et $[M]$ la matrice qui correspond à cette période, c'est-à-dire celle qui correspond à une tranche d'épaisseur d. La matrice correspondant à une épaisseur nd sera $[M]^n$ puisque le milieu est périodique. On peut démontrer (voir appendice), que les éléments de $[M]^n$ s'expriment simplement en fonction de ceux de $[M]$ par l'intermédiaire des polynômes de Tchébychev. Posons :

$$[M] = \begin{bmatrix} M_{11} & M_{12} \\ M_{21} & M_{22} \end{bmatrix}$$

alors :

$$[M]^n = \begin{bmatrix} M_{11}.S_{n-1}(x) - S_{n-2}(x) & M_{12}S_{n-1}(x) \\ M_{21}S_{n-1}(x) & M_{22}S_{n-1}(x) - S_{n-2}(x) \end{bmatrix}$$

$$= \begin{bmatrix} \frac{1}{2}C_n(x) + \frac{M_{11}-M_{22}}{2}S_{n-1}(x) & M_{12}S_{n-1}(x) \\ M_{21}S_{n-1}(x) & \frac{1}{2}C_n(x) - \frac{M_{11}-M_{22}}{2}S_{n-1}(x) \end{bmatrix}$$

avec :

$$x = M_{11} + M_{22}.$$

Nous avons ainsi une méthode commode pour résoudre un système de deux équations différentielles linéaires du premier ordre ainsi que les équations de Hill qui s'en déduisent. Cette méthode paraît au moins aussi simple que celle indiquée récemment par Brillouin [20].

Il y a d'ailleurs une grande parenté entre elles, mais nous ne pouvons pas étudier ici cette question, qui étant d'ordre purement mathématique, sort du cadre du présent travail.

On remarquera que si le milieu stratifié envisagé est absorbant les M_{ij} et donc x sont des quantités complexes. La définition des polynômes de Tchébychev ne subit pas de modifications. Ce seront simplement des polynômes de la quantité complexe x.

Cette façon de traiter le problème que nous nous sommes posé nous a permis de démontrer un théorème nouveau [18].

Théorème 5. — La traversée d'une épaisseur nd d'un milieu stratifié périodique de période d, n'a aucun effet (ou produit tout au plus un déphasage de 180° des champs) sur l'onde électromagnétique sinusoïdale qui le traverse, s'il est tel que l'on ait :

$$M_{11}+M_{22}=F(d)+\frac{if'(d)}{k\mu(d)}=2\cos\frac{m\pi}{n} \qquad \text{avec} \qquad m=1, 2..., n-1.$$

En effet, on sait que si l'on pose $x=2\cos\varphi$ on a $S_{n-1}(x)=\frac{\sin n\varphi}{\sin\varphi}$ et $C_n(x)=2\cos n\varphi$. Il s'ensuit que pour $\varphi=m\pi/n$, $\sin n\varphi=0$, donc $S_{n-1}(x)=0$ et $C_n(x)=(-2)^m$ et, par suite :

$$[M]^n=\begin{bmatrix}(-1)^m & 0\\ 0 & (-1)^m\end{bmatrix}$$

ce qui démontre le théorème.

On remarquera, d'autre part, que $C_n(x)=0$ pour :

$$\varphi=\frac{(2m-1)\pi}{2m}(m=1, 2, ..., n-1).$$

Dans ce cas, $[M]^n$ se réduit simplement à :

$$[M]^n=\begin{bmatrix}\frac{1}{2}(M_{11}-M_{22}) & M_{12}\\ M_{21} & -\frac{1}{2}(M_{11}-M_{22})\end{bmatrix}S_{n-1}(x)=([M]-\frac{x}{2}[I])S_{n-1}(x)$$

en désignant par $[I]$ la matrice unité. On remarquera qu'alors $S_{n-1}(x)=(-1)^m/\sin\varphi$ et, par conséquent :

$$[M]^n=(-1)^m([M]\sec\varphi-[I]\operatorname{cotg}\varphi).$$

Il y a un cas particulier important à signaler : c'est celui où les paramètres caractéristiques du milieu sont des fonctions de la forme $f(z)=f(d-z)$, c'est-à-dire que les plans $z=md/2$ (m entier) sont des plans de symétrie. Alors le milieu est équivalent à un quadripole symétrique ($M_{11}=M_{22}$). On posera $M_{11}=\cos\varphi$ et si $\varphi=(2m-1)\pi/2n$:

$$[M]^n=\begin{bmatrix}0 & M_{12}\\ M_{21} & 0\end{bmatrix}S_{n-1}(M_{11}),$$

c'est-à-dire que le facteur de réflexion R d'un tel milieu compris entre deux milieux homogènes indéfinis d'admittances Y_0 et Y_s est donné par la formule :

$$R=\left|\frac{Y_0Y_sM_{12}-M_{21}}{Y_0Y_sM_{12}+M_{21}}\right|^2.$$

Nous ferons ailleurs une étude détaillée de l'équation de Hill en nous servant de la méthode que nous venons d'indiquer.

BIBLIOGRAPHIE

1. L. Brillouin. — *Wave propagation in periodic structure,* Mc Graw-Hill, 1946, VII.
2. H. Arzeliés. — *Ann. de Phys.*, 1947, **2**, 133.
3. R. K. Luneberg. — *Mathematical theory of optics.*
4. F. Abelès. — *Revue Optique*, 1949, **28**, 279.
5. R. K. Luneberg. — *J. O. S. A.*, 1942, **32**, 630.
6. F. Abelès. — *Ann. de Phys.*, 1948, **3**, 504.
7. A. Herpin. — *C. R. Ac. Sci.*, 1947, **225**, 182.
8. S. A. Schelkunoff. — *Bell Syst. Tech. J.*, 1938, **17**, 17.
9. Lord Rayleigh. — *Proc. Roy. Soc.*, 1912, **86A**, 207.
10. L. Lorenz. — *Pogg. Ann.*, 1860, **111**, 460.
11. P. Drude. — *Wied. Ann.*, 1891, **43**, 126.
12. R. Gans. — *Ann. der Phys.*, 1915, **47**, 709.
13. J. Liouville. — *J. de Math.*, 1837, **2**, 16, 418.
14. S. A. Schelkunoff. — *J. of Math. and Phys.*, 1946, **3**, 348.
15. W. Behrens. — *Math. Ann.*, 1915, **76**, 380.
16. F. Abelès. — *C. R. Ac. Sci.*, 1946, **223**, 1112.
17. C. Dufour. — *C. R. Ac. Sci.*, 1948, **226**, 2132.
18. F. Abelès. — *C. R. Ac. Sci.*, 1948, **227**, 899.

Le Gérant : G. Masson.

DÉPÔT LÉGAL : 1950, 4e TRIMESTRE, No D'ORDRE 1105, MASSON ET Cie, ÉDITEURS, PARIS.
BARNÉOUD FRÈRES ET Cie, IMPRIMEURS (31.0566), LAVAL, No 2227. — 11-1950.

THÉORIE DE LA PROPAGATION DES ONDES ÉLECTROMAGNÉTIQUES DANS LE GUIDE D'ONDE ATMOSPHÉRIQUE

Par T. KAHAN et G. ECKART

SOMMAIRE. — L'objet du présent mémoire est la théorie rigoureuse, basée sur l'étude directe de l'équation d'ondes du potentiel vecteur, de la propagation des ondes électromagnétiques issues d'un dipôle magnétique, dans un milieu diélectrique stratifié, limité par un plan parfaitement conducteur, en faisant appel à la méthode Lamb-Sommerfeld des fonctions pondérées (1). Le guide d'ondes troposphérique peut être assimilé à un tel milieu diélectrique comportant deux couches à constantes diélectriques différente. On conçoit dès lors l'intérêt et la portée des résultats et des conclusions du présent travail pour l'intelligence des phénomènes de propagation d'ondes dont la troposphère est le siège. Après avoir traité le problème analytiquement, les auteurs se sont attachés à présenter les solutions sous forme d'intégrales dont les singularités et les contours d'intégration dans le plan complexe déterminent essentiellement les phénomènes physiques. On a pris soin de fournir une interprétation physique des divers paramètres qui entrent en jeu et on s'est attaché à donner une étude complète des phénomènes se produisant aussi bien dans l'espace supérieur (au-dessus du guide d'ondes) que dans le guide lui-même. On a indiqué un développement suivant des réflexions. On a aussi étudié le domaine de transition jusqu'à l'angle de réflexion totale ainsi que le diagramme de rayonnement du dipôle magnétique.

A. — Position du problème.

L'objet du présent travail est le traitement ondulatoire du phénomène du guide ou conduit atmosphérique (duct des Anglo-Saxons) qui joue un rôle considérable dans la transmission d'ondes extrêmement courtes. Afin d'aboutir à des résultats concrets, nous allons nous servir, pour l'ordre d'approximation que nous avons en vue,

(1) Pour une méthode variationnelle relative à ce genre de problèmes, cf. T. Kahan [9].

d'une idéalisation. Nous admettrons ainsi, d'abord, un sol plan parfaitement conducteur et nous supposerons ensuite que la constante diélectrique ε passe de la valeur ε_1 à la valeur ε_2 à la hauteur h. Nous supposerons en outre un dipôle magnétique (dipôle de Fitzgerald) placé à la hauteur ζ au-dessus du sol (fig. 1 et 2).

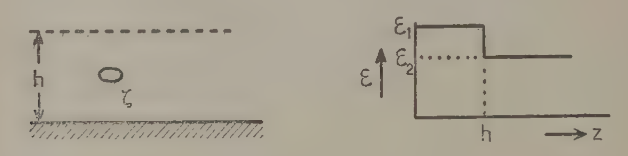


Fig. 1 et 2.

Nous avons choisi ce genre d'émetteur pour les raisons suivantes. Nous avons l'intention de traiter, dans des travaux ultérieurs, le cas où ε varie de manière continue. Or, pour réduire l'appareil mathématique nécessité par ce problème, il faut admettre un champ E polarisé horizontalement. Un champ E à polarisation verticale introduirait dans l'espace des charges libres, ce qui conduit, comme l'a montré G. Eckart [7], à des complications mathématiques notables. L'équation d'onde du potentiel hertzien ψ revêtirait dans ce cas la forme :

$$\Delta\psi + \frac{1}{\varepsilon}\frac{\partial\varepsilon}{\partial z}\frac{\partial\psi}{\partial z} + k^2(z)\psi = 0.$$

On pourrait, il est vrai, songer à négliger, dans le cas de gradient faible $\partial\varepsilon/\partial z$ de ε, le terme en $\frac{1}{\varepsilon}\frac{\partial\varepsilon}{\partial z}\partial\psi/\partial z$, mais on se verrait alors logiquement contraint d'en faire autant dans le terme correspondant $k^2(z)\psi = \psi[k^2(z_0) + \left(\frac{\partial k^2}{\partial z}\right)(z - z_0)]$ et on se trouverait ainsi ramené au milieu homogène.

Si l'on se borne au champ E polarisé horizontalement, notre potentiel dipolaire Π obéit à l'équation :

$$\Delta\Pi + k^2(z)\Pi = 0,$$

celle-ci se traite beaucoup plus facilement si l'on veut aboutir, comme nous avons l'intention de le faire, à des formules résolubles par des fonctions figurant dans des tables numériques. Ce champ correspond, en première approximation (1/R) dont nous nous contenterons en général ici, au champ dans le plan équatorial d'un dipôle horizontal électrique (fig. 3), sans avoir à introduire, par suite de la discontinuité en ε d'autres composantes de Π.

On peut assimiler le dipôle magnétique à une boucle horizontale excitée par un émetteur. Celle-ci présenterait en tout cas une résis-

tance de rayonnement très faible donnant lieu, du côté émission, à des difficultés d'adaptation, mais cela ne nous intéresse pas ici. Nous allons donc étudier le rayonnement émis par un dipôle magnétique dans les conditions indiquées.

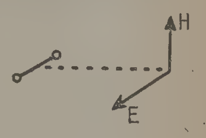


Fig. 3.

Comme l'appareil mathématique nécessité par de tels problèmes est fastidieux pour beaucoup de lecteurs qui ne s'intéressent qu'aux résultats physiques, ainsi qu'aux principes qui y mènent, nous avons rejeté les calculs analytiques dans l'appendice. Nous y avons esquissé aussi la méthode du col qui sera très souvent utilisée au cours de notre travail [8]. Dans le texte, nous utiliserons la numérotation des équations figurant à l'appendice. Remarquons encore que la solution de notre problème implique aussi le cas d'une antenne diélectrique de surface.

B. — Théorie du guide.

1. Partie mathématique. — *a*) Mise en équation et conditions aux limites.

En utilisant le système MKS, nous exprimerons :
le champ électrique E en volt/mètre,
le champ magnétique H en ampère/mètre.

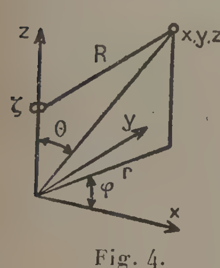


Fig. 4.

La constante diélectrique du vide sera alors $\varepsilon_0 = 1/4\pi 9 . 10^9$ et la perméabilité du vide $\mu_0 = 4\pi . 10^{-7}$.

Nous supposerons une variation dans le temps suivant $e^{-j\omega t}$.

Notre vecteur magnétique Π aura alors, comme il est démontré dans l'appendice, une seule composante z (système de coordonnées suivant figure 4).

$$E = -j\omega \text{ rot } \Pi. \tag{5}$$

On a alors pour Π l'équation aux dérivées partielles :

$$\Delta\Pi + k_{1,2}^2 \Pi = 0 \tag{9}$$

avec :

$$k_1^2 = \omega^2 \mu_0 \varepsilon_0 \mu \varepsilon_1 \qquad z < h \tag{10a}$$

$$k_2^2 = \omega^2 \mu_0 \varepsilon_0 \mu \varepsilon_2 \qquad z > h \tag{10b}$$

$$\varepsilon_1 > \varepsilon_2$$

Posons :

$$k_1^2 - k_2^2 = \Delta \qquad (\Delta > 0). \tag{11}$$

Il faut donc rechercher deux fonctions $\Pi_{1,2}$ vérifiant les conditions suivantes :

1° Elles sont solutions de l'équation d'ondes (9).

2° En $z = 0$ et $z = h$, elles remplissent les conditions classiques de continuité des composantes tangentielles de H et de E qui s'écrivent dans notre cas :

$$a) \qquad z = 0, \qquad \Pi_1 \equiv 0.$$

$$b) \qquad z = h, \qquad \Pi_1 = \Pi_2, \qquad \frac{\partial \Pi_1}{\partial z} = \frac{\partial \Pi_2}{\partial z}.$$

3° En $x = 0$, $y = 0$, $z = \zeta$, Π_1 est infini comme e^{jkR}/R en $R = 0$ $(R = (x^2 + y^2 + z^2)^{1/2})$.

4° A l'infini, nos solutions obéissent à la condition de rayonnement (Ausstrahlungsbedingung).

B I.*b*) Nous allons mettre les solutions sous forme d'intégrales. On a pour le rayonnement primaire [1] :

$$(12) \quad e^{jkR}/R = \begin{cases} \int_0^\infty \mathfrak{J}_0(\lambda r) \dfrac{e^{-z\sqrt{\lambda^2 - k_1^2}}}{\sqrt{\lambda^2 - k_1^2}} \lambda d\lambda & z > \zeta \\ \int_8^\circ \mathfrak{J}_0(\lambda r)(e^{+z\sqrt{\lambda^2 - k_1^2}}/\sqrt{\lambda^2 - k_1^2}) \lambda d\lambda & z < \zeta \end{cases}$$

Le signe du radical résulte de l'équation (13) de l'appendice.

Avec : (14) $\tau_1 = -j\sqrt{\lambda^2 - k_1^2}$, (15) $\tau_2 = -j\sqrt{\lambda^2 - k_2^2}$ nous posons :

a) dans le milieu supérieur $z > h$:

$$(16) \qquad \Pi = \Pi_2 = \int_0^\infty \mathfrak{J}_0(\lambda r) e^{-j\tau_2 z} f_3(\lambda) \lambda d\lambda / j\tau_2 ;$$

b) dans la moitié supérieure de l'espace inférieur :

$\zeta < z < h$

$$\Pi = \Pi_{1s} = \int_0^\infty \mathfrak{J}_0(\lambda r) \frac{\lambda}{j\tau_1} [e^{-j\tau_1(z-\zeta)} + f_1(\lambda) e^{+j\tau_1 z} + f_2(\lambda) e^{+j\tau_1 z}] d\lambda ;$$

c) dans la moitié inférieure de l'espace inférieur :

$0 < z < \zeta$

$$\Pi = \Pi_{1i} = \int_0^\infty \mathfrak{J}_0(\lambda r) \frac{\lambda}{j\tau_1} [e^{-j\tau_1(\zeta-z)} + f_1(\lambda) e^{+j\tau_1 z} + f_2(\lambda) e^{-j\tau_1 z}] d\lambda.$$

Comme il est montré dans l'appendice, les trois fonctions se définissent par les trois conditions aux limites (9) et on obtient ainsi pour notre solution :

$$(21)\begin{cases} a)\ z > h : \Pi = \Pi_2 = \int_0^\infty \mathfrak{J}_0(\lambda r) \dfrac{2e^{-j\tau_2 z}(e^{j\tau_1\zeta} - e^{-j\tau_1\zeta})}{j(\tau_1+\tau_2)(1+c_r e^{-j2\tau_1 h})} \lambda d\lambda \\ b)\ \zeta < z < h : \Pi = \Pi_{1s} \\ \qquad = \int_0^\infty \mathfrak{J}_0(\lambda r) \dfrac{(e^{j\tau_1\zeta} - e^{-j\tau_1\zeta})(e^{-j\tau_1 z} + c_r e^{i\tau_1(z-2h)})}{j\tau_1(1+c_r e^{-2j\tau_1 h})} \lambda d\lambda \\ c)\ 0 < z < \zeta : \Pi = \Pi_{1i} \\ \qquad = \int_0^\infty \mathfrak{J}_0(\lambda r) \dfrac{(e^{j\tau_1 z} - e^{-j\tau_1 z})(e^{-j\tau_1\zeta} + c_r e^{j\tau_1(\zeta-2h)})}{j\tau_1(1+c_r e^{-2j\tau_1 h})} \lambda d\lambda \end{cases}$$

(cf. éq. (19) de l'app.).

On voit que Π_{1i} se change en Π_{1s} en permutant z avec ζ.

B,I,*c*) Telles sont donc les intégrales à étudier. A cet effet, il faut trouver leurs singularités. Il résulte de l'appendice que :

α) Les expressions sous le signe $\int$ possèdent les deux points de ramification $\lambda = k_1$ et $\lambda = k_2$.

Menons des coupures à partir de ces points dans le premier quadrant de la façon suivante :

a) Coupure passant par k_2 :

1° Le long de l'axe imaginaire venant de $+j\infty$ jusqu'au point 0, puis allant le long de l'axe réel jusqu'au point k_2.

2° A partir du point k_2 le long de l'hyperbole équilatère passant par ce point, qui mène à l'infini vers le haut à droite.

Bien entendu, nous ne perdrons pas de vue les positions intermédiaires.

b) Coupure par k_1. Le long de l'hyperbole passant par k_1 et allant à droite, vers le haut.

β) Dans le plan λ ainsi armé de coupures, nous avons alors des zéros du dénominateur :

a) pour $\lambda = k_1$, où toutefois le numérateur s'annule suivant le même ordre de grandeur que le dénominateur, ce sont des discontinuités apparentes de l'expression sous le signe $\int$;

b) d'autres zéros du dénominateur qui conduisent à des pôles apparaissent sur l'axe réel, sur le segment compris entre k_1 et k_2. A savoir :

a) Il n'y a pas de zéro tant que :

$$(53) \qquad \sqrt{\Delta}h < \pi/2.$$

b) Il y a un zéro tant que :

$$(63) \qquad \pi/2 \leqslant \sqrt{\Delta}h < 3\pi/2.$$

c) Il y a deux zéros tant que :

(63) $$3\pi/2 \leqslant \sqrt{\Delta}h < 5\pi/2$$

et ainsi de suite comme il est expliqué dans l'appendice. Nos racines entrent sur notre feuillet de Riemann au point $\lambda = k_2$ et se meuvent le long de l'axe réel jusque $\lambda = k_1$, lequel point n'est pourtant atteint par aucune racine ainsi qu'il est montré dans l'appendice.

Dans la moitié inférieure du demi-plan de droite de λ il n'y a pas de pôles.

γ) Ecrivons maintenant la fonction cylindrique sous notre signe somme sous la forme suivante :

(65) $$\mathfrak{J}_0(\lambda r) = \frac{1}{2}\left(\mathcal{H}_0^{(1)}(\lambda r) + \mathcal{H}_0^{(2)}(\lambda r)\right).$$

On peut alors mettre nos trois intégrales (21) sous la forme condensée :

(66) $$\Pi = \frac{1}{2}\int_0^\infty \mathcal{H}_0^{(1)}(\lambda r) f(\tau_1, \tau_2)\lambda d\lambda + \frac{1}{2}\int_0^\infty \mathcal{H}_0^{(2)}(\lambda r) f(\tau_1, \tau_2)\lambda d\lambda$$

en remarquant que dans (21) nos expressions sous le signe somme sont des fonctions impaires de λ car λ ne figure qu'au carré dans les $\tau_{1,2}$ et que $\mathfrak{J}_0(\lambda r)$ est une fonction paire, et que c'est donc le facteur λ qui détermine le signe.

Transformons maintenant le chemin d'intégration comme il suit (fig. 25) ; faisons passer le contour de l'intégrale contenant $\mathcal{H}_0^{(2)}(\lambda r)$ dans le demi-plan inférieur de façon à lui faire atteindre l'axe imaginaire négatif ; faisons passer le chemin de l'intégrale de $\mathcal{H}_0^{(1)}(\lambda r)$ vers le haut, de façon à lui faire atteindre, à l'infini, l'axe imaginaire positif de λ ; dès lors, le chemin suit la coupure par k_2, entaille que nous pratiquons dans une position intermédiaire quelconque entre les positions extrémales considérées plus haut. Le contour suivra ensuite l'axe réel entre k_2 et k_1 puis s'en ira à l'infini dans la région comprise entre l'axe positif et la coupure en forme d'hyperbole équilatère passant par k_1.

En raison des développements asymptotiques classiques des fonctions d'Hankel :

(69) $$\mathcal{H}_0^{(1)}(z) \sim \sqrt{\frac{2}{\pi z}}\, e^{j(z-\pi/4)}$$

(70) $$\mathcal{H}_0^{(2)}(z) \sim \sqrt{\frac{2}{\pi z}}\, e^{-j(z-\pi/4)}$$

les contributions dues aux chemins à l'infini s'annulent dans les deux demi-plans. Les intégrales prises sur les demi-axes imaginaires se compensent à zéro en vertu des « relations de circulation » classiques

si l'on tient compte du sens de parcours et des propriétés de fonctions impaires :

(71) $$\mathcal{H}_0^{(1)}(z e^{j\pi/2}) = - \mathcal{H}_0^{(2)}(z e^{-j\pi/2}).$$

Nous n'avons donc plus à nous occuper de l'intégrale dans la moitié inférieure du demi-plan λ de droite. L'intégrale prise dans la moitié supérieure doit être étudiée sur les chemins 1, 2, 3, 4 équivalents entre eux qui figurent sur les figures 26, 27, 28, 29.

La question de l'équivalence fait l'objet d'une partie de l'appendice.

2. Considérons d'abord le cas où h est si peu élevé que le seul zéro de l'expression à intégrer est celui du numérateur déjà mentionné pour $\tau_1 = 0$.

On a alors dans l'hypothèse $\sqrt{\Delta} h \leqslant \pi/2$, ce qui suit.

Si nous transcrivons les intégrales (21) compte tenu de (65) sous la forme (72) et que nous procédions à la transformation des contours d'intégrations indiquées plus haut :

(72) $$\left\{\begin{aligned} &a)\quad \Pi_2 = \frac{1}{2}\int_s 2\mathcal{H}_0^{(1)}(\lambda r)\left\{\frac{e^{-j\tau_2 z}}{j(\tau_1+\tau_2)}\, e^{j(\tau_2-\tau_1)h}\cdot\frac{(e^{j\tau_1\zeta}-e^{-j\tau_1\zeta})}{1+c_r e^{-2j\tau_1 h}}\right\}\lambda d\lambda\\ &b)\quad \Pi_{1s} = \frac{1}{2}\int_s \mathcal{H}_0^{(1)}(\lambda r)\left\{\frac{(e^{j\tau_1\zeta}-e^{-j\tau_1\zeta})\,(e^{-j\tau_1 z}+c_r e^{j\tau_1(z-2h)})}{j\tau_1(1+c_r e^{-2j\tau_1 h})}\right\}\lambda d\lambda\\ &c)\quad \Pi_{1i} = \frac{1}{2}\int_s \mathcal{H}_0^{(1)}(\lambda r)\left\{\frac{(e^{j\tau_1 z}-e^{-j\tau_1 z})(e^{-j\tau_1\zeta}+c_r e^{j\tau_1(\zeta-2h)})}{j\tau_1(1+c_r e^{-2j\tau_1 h})}\right\}\lambda d\lambda. \end{aligned}\right.$$

L'expression asymptotique de ces intégrales pour r grand est discutée dans l'appendice. Indiquons ici les résultats.

On a d'abord dans l'espace au-dessus du conduit, sous des angles d'élévation un peu grands :

(100) $$\Pi_2 = \frac{2j}{r}\,\frac{e^{ik_2R_2}}{\sqrt[4]{k^2-\tau_{20}^2}}\,\frac{k_2(z-h)}{\sqrt{r^2+(z-h)^2}}\left\{\frac{e^{j\tau_1\zeta}-e^{-j\tau_1\zeta}}{j(\tau_1+\tau_{20})(1+c_r e^{-2j\tau_1 h})}\right\}_{\tau_2=\tau_{20}}$$

où τ_{20} désigne le col de l'intégrale dans le plan τ_2 défini par (79) :

$$\tau_{20} = -\frac{k_2(z-h)}{\left|\sqrt{r^2+(z-h)^2}\right|}. \qquad z > h$$

Comme d'après (14), (15) τ_1 est aussi fonction de τ_2, on peut regarder l'accolade ci-dessus comme fonction de τ_2 et la prendre au point $\tau_2 = \tau_{20}$.

Sous des angles d'élévation plus petits, c'est-à-dire immédiatement au-dessus de la surface de séparation des deux milieux on a :

(157a) $$\Pi_2 \sim \frac{1}{r^3} e^{-\sqrt{\Delta}(z-h)}.$$

Dans le guide lui-même, on a, dans le cas où le guide est plus bas que la limite définie par (53), le résultat :

le champ est de l'ordre de $1/r^3$, c'est-à-dire que l'ordre de grandeur $1/r^2$ disparaît. Si le saut en ε à la hauteur h n'existait pas, on aurait là un champ :

(159) $$\Pi \simeq -2jk_1 \frac{e^{jkr}}{r^2} z\zeta.$$

3. Passons maintenant aux guides plus élevés, ou si l'on veut, aux guides siège d'ondes plus courtes. Considérons d'abord le champ dans le guide. Dans ce cas, on a des pôles dans l'intégrale. En faisant passer les contours d'intégration par les cols immédiatement au-dessous de ces pôles, il en résulte les résidus correspondants mais seulement sous forme asymptotique. Comme il ressort de l'appendice (63) et (64), on a pour :

$0 < 2\sqrt{\Delta}h < \pi$	aucun pôle
$\pi < 2\sqrt{\Delta}h < 3\pi$	1 pôle
$3 < 2\sqrt{\Delta}h < 5\pi$	2 pôles
. . . .	. . . .
$(2n-1)\pi < 2\sqrt{\Delta}h < (2n+1)\pi$	n pôles

En désignant les valeurs λ des pôles situés entre $\lambda = k_2$ et $\lambda = k_1$ par λ_s et les valeurs correspondantes, dues à ceux-ci, de Π_2, Π_{1s}, Π_{1i} par $P_2^{(n)}$, $P_{1s}^{(n)}$, $P_{1i}^{(n)}$ respectivement (l'indice supérieur (n) dénotant la sommation sur n tels résidus) on obtient :

(168) $$\left\{ P_2^{(n)} = 2\pi\sqrt{\frac{2}{\pi r}}\, e^{-j\frac{\pi}{4}} \sum_{s=1}^{n} \sqrt{\lambda_s}\, e^{j\lambda_s r} \frac{2e^{-|\tau_2|_{\lambda=\lambda_s}(z-h)}}{\tau_1+\tau_2} \left\{ \frac{e^{-j\tau_1 h}(e^{j\tau_1\zeta} - e^{-j\tau_1\zeta})}{\frac{d}{d\lambda}(1 + c_r e^{-2i\tau_1 h})} \right\}_{\lambda=\lambda_s} \right.$$

(169) $$\left\{ P_{1s}^{(n)} = 2\pi\sqrt{\frac{2}{\pi r}}\, e^{-j\frac{\pi}{4}} \sum_{s=1}^{n} \sqrt{\lambda_s}\, e^{j\lambda_s r} \frac{1}{\tau_{1\lambda=\lambda_s}} \left\{ \frac{(e^{j\tau_1\zeta} - e^{-j\tau_1\zeta})(e^{-j\tau_1 z} + c_r e^{j\tau_1(z-2h)})}{\frac{d}{d\lambda}(1 + c_r e^{-2j\tau_1 h})} \right\}_{\lambda=\lambda_s} \right.$$

(170) $$\left\{ P_{1i}^{(n)} = 2\pi\sqrt{\frac{2}{\pi r}}\, e^{-j\frac{\pi}{4}} \sum_{s=1}^{n} \sqrt{\lambda_s} \frac{e^{j\lambda_s r}}{\tau_{1\lambda=\lambda_s}} \left\{ \frac{(e^{j\tau_1 z} - e^{-j\tau_1 z})(e^{-j\tau_1\zeta} + c_r e^{+j\tau_1(\zeta-2h)})}{\frac{d}{d\lambda}(1 + c_r e^{-2j\tau_1 h})} \right\}_{\lambda=\lambda_s} \right.$$

Ainsi que le montre (168) le champ décroît exponentiellement à partir de la surface de séparation vers le haut. Comme fonction de r, les termes décroissent suivant $1/\sqrt{r}$.

Comme fonction de z, dans le guide, nous avons l'allure suivante : pour $z=0$ le champ s'annule et croît linéairement (ou plus exactement suivant une loi sinusoïdale). On a affaire à des ondes guidées (Pour plus de précisions voir la partie physique).

4. Les considérations précédentes valent pour des distances suffisamment grandes. Elles ont mis en évidence, dans le guide, des lois de décroissance en $1/\sqrt{r}$, $1/r^3$ suivant la hauteur du conduit et la fréquence employée. Comme d'autre part, à une certaine distance de l'émetteur nous avons sûrement tout d'abord une loi en $1/r$, nous nous proposons de voir à quoi celle-ci est due et dans quelle région elle est valable.

α) Le dénominateur de (72) suggère le développement suivant :

$$\frac{1}{1+c_r e^{-2j\tau_1 h}} = \sum_{\nu=0}^{\infty} (-)^{\nu} (c_r e^{-2j\tau_1 h})^{\nu}. \tag{178}$$

On montre dans l'appendice (fig. 40-41) qu'on peut utiliser ce développement tant qu'on évite avec le contour d'intégration, le segment compris entre k_1 et k_2 dans le plan λ ou le segment compris entre $-\sqrt{\Delta}$ et o dans le plan τ_1.

Si maintenant nous poussons ce développement en ν jusqu'à un terme fixe, mettons le $n^{\text{ième}}$ et que nous ajoutions un reste, nous pouvons le mettre sous la forme suivante [1] :

$$(184)\quad \left\{ \begin{aligned} \Pi_{1z} = \sqrt{\frac{2}{\pi r}}\, e^{-j\frac{\pi}{4}} \int \frac{e^{j\lambda r}}{\sqrt{\lambda}} \frac{(e^{j\tau_1\zeta} - e^{-j\tau_1\zeta})}{j\tau_1} (e^{j\tau_1 z} + c_r e^{j\tau_1(z-2h)}) \\ \times \left(\sum_{\nu=0}^{n} c_r^{\nu} (-)^{\nu} e^{-2j\nu\tau_1 h} + R_n \right) \lambda\, d\lambda. \end{aligned} \right.$$

β) Dans l'hypothèse de mener le chemin d'intégration de façon à rendre convergent le développement, on peut intégrer la somme

[1] On a remplacé ce faisant la fonction d'Hankel par son développement asymptotique.

terme à terme et admettre alors pour le reste, le dernier terme de l'expression suivante :

$$(185)\left\{\begin{aligned}
\Pi_{1s} = & -j\sqrt{\frac{2}{r\pi}}\,e^{-j\frac{\pi}{4}}\Big\{\int_s e^{j\lambda r}\sqrt{\lambda}\,\frac{(e^{j\tau_1\zeta}-e^{-j\tau_1\zeta})}{\tau_1}\,e^{-j\tau_1 z}\,d\lambda \\
& + \int_s e^{j\lambda r}\frac{c_r}{\tau_1}(e^{j\tau_1\zeta}-e^{-j\tau_1\zeta})e^{-j\tau_1(2h-z)}\sqrt{\lambda}\,d\lambda \\
& + \int_s e^{j\lambda r}\sqrt{\lambda}\,\frac{(e^{j\tau_1\zeta}-e^{-j\tau_1\zeta})}{\tau_1}(-c_r)e^{-j\tau_1(2h+z)}d\lambda \\
& + \int_s e^{j\lambda r}\frac{(-c_r^2)}{\tau_1}(e^{j\tau_1\zeta}-e^{-j\tau_1\zeta})e^{-j\tau_1(2.2h-z)}\sqrt{\lambda}\,d\lambda \\
& + \int_s e^{j\lambda r}\sqrt{\lambda}\,\frac{(e^{j\tau_1\zeta}-e^{-j\tau_1\zeta})}{\tau_1}\,c_r^2 e^{-j\tau_1(z+2.2h)}d\lambda \\
& + \int_s e^{j\lambda r}\frac{c_r^3}{\tau_1}(e^{+j\tau_1\zeta}-e^{-j\tau_1\zeta})e^{-j\tau_1(3.2h-z)}\sqrt{\lambda}\,d\lambda \\
& + \int_s e^{i\lambda r}\sqrt{\lambda}\,\frac{(e^{j\tau_1\zeta}-e^{-j\tau_1\zeta})}{\tau_1}(-c_r^3)e^{-j\tau_1(z+3.2h)}d\lambda \\
& + \int_s e^{i\lambda r}\frac{(-c_r^4)}{\tau_1}(e^{j\tau_1\zeta}-e^{-j\tau_1\zeta})e^{-j\tau_1(4.2h-z)}\sqrt{\lambda}\,d\lambda \\
& \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\
& + \int_s e^{i\lambda r}\sqrt{\lambda}\,\frac{(e^{j\tau_1\zeta}-e^{-j\tau_1\zeta})}{\tau_1}(-c_r)^n e^{-j\tau_1(z+n.2h)}d\lambda \\
& + \int_s e^{i\lambda r}\frac{(-)^n c_r^{n+1}}{\tau_1}(e^{j\tau_1\zeta}-e^{-j\tau_1\zeta})e^{-j\tau_1((n+1)2h-z)}\sqrt{\lambda}\,d\lambda \\
& + \int_s e^{i\lambda r}\frac{(e^{j\tau_1\zeta}-e^{-j\tau_1\zeta})}{\tau_1}\,e^{-2j(n+1)h\tau_1}\times \\
& \times(-)^{n+1}c_r^{n+1}\frac{(e^{-j\tau_1 z}+c_r e^{+j\tau_1(z-2h)})}{(1+c_r e^{-2j\tau_1 h})}\sqrt{\lambda}\,d\lambda.
\end{aligned}\right.$$

γ) Comme il est établi dans l'appendice, le premier terme représente l'onde primaire + son image par rapport au plan $z=0$ et n'appelle aucune discussion. Les autres intégrales peuvent se discuter d'après la méthode du col. Comme la partie principale de l'intégrale est due au col, recherchons la région en r où les cols sont situés dans un domaine où le développement (178) converge. Ceci a lieu dans un domaine où :

$$(192)\qquad \frac{k_1(2h-z)}{\sqrt{r^2-(2h-z)^2}} \geqslant \Delta.$$

C'est là une condition en r qui se trouve discutée dans l'appendice et dans la partie physique. Dans ce domaine (185) conduit à une propagation suivant l'ordre de grandeur $1/r$ qui fera l'objet d'une discussion plus serrée dans la partie physique.

5) *Remarques.* — Nous avons ici affaire exclusivement au poten-

tiel vecteur magnétique Π (vecteur de Fitzgerald). On peut, bien entendu, passer, moyennant (5) et (6) aux champs E et H. Comme cependant, nous nous bornons ici aux premières approximations, il en découle immédiatement ce qui suit :

Le dipôle magnétique de Fitzgerald est l'analogue « dual » du dipôle électrique de Hertz. On n'a qu'à permuter l'un avec l'autre E et H du dipôle de Hertz. Si nous nous bornons maintenant au champ magnétique perpendiculaire au rayon vecteur, nous obtenons (fig. 46) simplement la répartition connue suivant sin θ sous forme de « diagramme vertical », c'est-à-dire comme fonction de la distance polaire ou de son complément, l'angle d'élévation ($\alpha = \pi/2 - \theta$).

On doit multiplier par ce « diagramme » les champs dans les différentes directions car nous avons admis sous forme d'onde sphérique un diagramme en forme d'un cercle centré sur l'émetteur (fig. 46).

Cela revient donc à dire que sous des angles d'élévation faibles, dans le conduit et un peu au-dessus, nous pouvons supposer $H_{\text{norm}} \sim E_\varphi$ comme directement proportionnel à Π.

Pour des angles d'élévation plus grands, il faut tenir compte d'une diminution suivant ce facteur sin θ.

2. **Partie physique.** — *a*) Pour eclaircir le sens physique des formules établies précédemment, il nous faut nous représenter la signification physique du paramètre λ. On a :

$$\lambda = k_1 \sin \theta_1 \tag{196}$$

si θ_1 est l'angle d'incidence d'une onde, c'est-à-dire l'angle que la direction de la normale à l'onde fait avec l'axe des z. On a alors (14), (15) :

$$\tau_1^2 = k_1^2(1 - \sin^2 \theta_1) \tag{197}$$

$$\tau_1 = k_1 \cos \theta_1. \tag{198}$$

De même, on peut poser dans le milieu de constante k_2 :

$$\lambda = k_2 \sin \theta_2 \tag{199}$$

$$\tau_2 = k_2 \cos \theta_2. \tag{200}$$

Il résulte alors de (197) et (199), immédiatement la loi de réfraction de Fresnel.

$$\lambda = k_1 \sin \theta_1 = k_2 \sin \theta_2. \tag{201}$$

Si alors dans une formule quelconque en λ et τ telle que $e^{i\lambda r} f(\lambda, \tau)$ nous portons les valeurs correspondantes à chaque col, nous aurons, par là, mis en évidence, dans un ensemble d'ondes, la partie la plus importante en grandeur et en direction. C'est là la signification

physique de notre méthode qui permet de reconnaître dans une expression compliquée, le terme physiquement dominant.

C'est par ce biais que nous allons maintenant considérer nos formules.

b) Etudions d'abord le facteur $e^{j\tau_1\zeta} - e^{-j\tau_1\zeta}$ qui figure dans chaque formule et qui a déjà fait l'objet d'un examen dans la partie mathématique. Il représente quand on y fait parcourir à τ_1 diverses valeurs, le diagramme vertical de l'émetteur qui se forme, en négligeant la discontinuité en ε, autour de l'émetteur et qui est exprimé avec plus de précision par les équations (158) et (159). Comme nous imposons l'annulation du champ au sol, on a là le zéro bien connu. Quand l'angle d'élévation croît, on obtient, en vertu de la différence de marche variable, entre le champ dû à l'émetteur et le champ dû à son image les lobes classiques ; exprimés par le vecteur Π ces lobes sont de même grandeur dans toutes les directions, mais exprimés en E ou H, ils possèdent, comme enveloppe, le cercle pointillé de la figure 38*a*.

c) Forts de cette hypothèse, nous passons maintenant à la discussion du champ dans l'espace supérieur (fig. 32). Nous avons vu que tant que $(z - h)$ est de l'ordre de grandeur de r, le col de l'intégrale se trouve, dans le plan τ_2, au point :

$$(79) \qquad |\tau_{20}| = k_2 \frac{(z-h)}{\sqrt{r^2 - (z-h)^2}} .$$

Autrement dit, on a là, compte tenu de (100), un champ qui, en raison du facteur $(z - h)$ décroît rapidement pour les petits angles d'élévation.

Dans le voisinage immédiat du plan de séparation, il résulte des formules (157*a*) et (168) qu'un champ dont le guide est le siège décroît exponentiellement vers le haut si r est suffisamment grand. Cela n'est toutefois pas autre chose que le phénomène bien connu se produisant à la réflexion totale (fig. 48).

Nous portons sur la figure 48 à droite, l'axe des z verticalement et à angle droit, au-dessus du guide, le module du vecteur qui décroît exponentiellement. On obtient ainsi (fig. 49) indépendamment de la formation de lobes en E_{hor} ou H_{vert} contenue dans $e^{j\tau_1\zeta} - e^{-j\tau_1\zeta}$ un diagramme vertical qui pour des angles d'élévation faibles, présente, au-dessus du guide, la zone morte (ou silencieuse) bien connue. Cela ne vaut naturellement que pour des distances de l'émetteur pour lesquelles il se produit une réflexion totale sur la surface de séparation.

d) Passons maintenant au champ dans le guide.

Nous avons vu (157), que dans des guides peu élevés, le champ s'annule suivant $1/r^3$. Nous allons préciser la désignation « guide peu élevé » :

La limite entre guides « peu élevés » et guides « élevés » est fournie (53) par la relation $h\sqrt{\Delta}=\pi/2$.

Quand $h\sqrt{\Delta}$ devient plus grand, des pôles apparaissent dans l'expression à intégrer qui décrivent les ondes guidées qui vont être étudiées par la suite.

Récrivons la relation (53) explicitement :

$$\omega\sqrt{\varepsilon_0\mu_0\mu}\sqrt{\varepsilon_1-\varepsilon_2}\,h=\frac{\pi}{2}\,. \tag{53a}$$

On voit qu'il s'agit là du produit de ω, h, $\sqrt{\Delta}$, en d'autres termes, tout dépend non pas de h, mais du rapport h/λ où λ est la longueur d'onde. La fréquence ainsi définie est une fréquence limite : tant que $\omega h\sqrt{\Delta}$ est inférieur à ce qui correspond à la grandeur définie ci-dessus, on a affaire à une propagation en $1/r^3$. Quand $\omega h/\sqrt{\Delta}$ est plus grand, les ondes décroissant suivant $1/\sqrt{r}$ apparaissent : elles présentent le caractère d'ondes guidées. Nous indiquons sur la figure 50 l'allure de cette condition de limite sous forme de courbes : on a porté, schématiquement pour chaque Δ fixé, ω en fonction de h. On saisit ainsi sur le vif pourquoi les ondes courtes sont favorisées dans le guide. Si donc ω est supérieure à cette fréquence limite, on obtient visiblement des ondes qui décroissent suivant $1/\sqrt{r}$. Or, cela revient à dire (fig. 48) que l'énergie qui pénètre dans la strate sous l'angle de réflexion totale se propage tout entière dans celle-ci sous forme d'une onde cylindrique. Comme la puissance est proportionnelle au carré du champ, la paroi cylindrique de hauteur h et de rayon r est traversée à toutes les distances r, par une puissance proportionnelle à $\left(\frac{1}{r}\right)2\pi r$, donc constante. Ces ondes guidées ont, dans notre cas, visiblement la structure d'ondes TE ou H car nous n'avons qu'une seule composante $E\varphi$ qui est partout normale à la direction de propagation alors qu'une composante H peut apparaître dans cette direction.

Quand h ou ω ou $\sqrt{\Delta}$ sont trop petits, le guide n'absorbe pas d'énergie : il se comporte donc comme un guide qui ne laisse pas passer d'ondes trop longues.

e) Pour des distances plus grandes de l'émetteur, nous avons ainsi, dans le guide, des lois de propagation pour les champs de l'ordre de grandeur de $1/\sqrt{r}$ ou $1/r^3$. Nous avons encore étudié dans la partie mathématique la zone qui s'étend entre l'émetteur et cette région très éloignée. Afin de saisir le côté physique du résultat, remplaçons notre émetteur et son image par rapport au sol, par un émetteur situé à l'origine et ayant l'intensité double et la caractéristique de rayonnement suivant la figure 38*a*. Nous pouvons alors (fig. 42, 43, 44)

représenter l'effet de l'émetteur en un point de réception par la superposition du rayonnement de l'émetteur et de celui de ses images sur la strate. On fait refléter d'abord l'émetteur sur la strate : cela fournit un émetteur ou source d'intensité c_r en $2h$. Cette image est de nouveau reflétée sur le sol avec le signe — 1 : cela donne une source avec $-c_r$ comme intensité. Cette source-image est à son tour reflétée sur la strate en $z=h$, cela fournit une source-image d'intensité $-c_r^2$ en $z=4h$. Une nouvelle réflexion sur le sol fournit une source-image d'intensité $+c_r^2$ en $z=-4h$ et ainsi de suite. Il importe toutefois d'introduire c_r après chaque réflexion avec l'angle d'incidence $(c_r=f(\tau_1, \tau_2))$ qui correspond au col de l'intégrale ou à l'incidence qui va en augmentant après chaque réflexion. Si l'on étudie cette allure des phénomènes, on voit que pour de petites discontinuités en ε, $|c_r|=1$ (fig. 45) pour un α situé dans l'intervalle angulaire de la réflexion totale et qui décroît ensuite avec une rapidité extraordinaire. Nous croyons donc que cette représentation moyennant des sources-images, doit rapidement converger car c_r^ν décroît fortement, pour Δ petit, quand ν croît. Or, les considérations de convergence dans la partie mathématique de l'appendice montrent que cette représentation reste valable pour un intervalle de distance qui est tel que l'effet de la première source-image se fait encore sentir tout juste sous l'angle de réflexion totale (fig. 44). Cela est physiquement clair : à des distances supérieures, c'est la loi en $1/r^3$ ou $1/\sqrt{r}$ qui est valable de sorte que cette loi $1/r$ y perd sa raison d'être. Faisons toutefois observer ce qui suit : plus la longueur d'onde est courte et plus le rayonnement dans le diagramme vertical primaire a lieu sous des angles faibles, car les lobes vont en s'amenuisant. Quand donc la fréquence croît, le guide absorbe de plus en plus de lobe, du diagramme à la limite de la réflexion totale (fig. 48). Ici également, les ondes courtes se trouvent être favorisées.

Faisons une remarque au sujet de l'apparition des ondes guidées. Les pôles correspondant aux ondes plus longues sont situés, dans notre manière de faire les coupures, sur le feuillet inférieur de la surface λ. Si nous faisons la coupure (fig. 27a) de k_2 à k_1, le long de l'axe réel, puis le long de l'hyperbole vers l'infini et que nous fassions passer le contour d'intégration le long de cette coupure, nous passons par les pôles qui sont maintenant accessibles ; ceux-ci sont situés dans le demi-plan supérieur.

$e^{i\lambda_s r}$ est alors une fonction d'affaiblissement : c'est-à-dire, tout pôle rencontré se fait sentir tout d'abord comme onde guidée exponentiellement atténuée, et au moment où il atteint l'axe réel, il cesse d'être atténué exponentiellement. Nous remarquons, en passant, que

la position des pôles doit être une fonction dérivable du paramètre, c'est-à-dire qu'elle doit varier continûment avec h [1].

f) Chemin faisant, nous avons résolu un autre problème physique à savoir celui de l'antenne diélectrique en surface. Si nous ne supposons plus la discontinuité en ε comme très petite et que nous laissions tomber les hypothèses correspondantes, nous aurons étudié du même coup le comportement d'une plaque diélectrique infiniment étendue (fig. 52). On aurait affaire à un autre problème en coupant la plaque à une distance r_0 de l'émetteur (fig. 52). Ceci fera l'objet de recherches ultérieures.

C. — Résumé.

Nous avons donc abouti aux résultats suivants :

a) Dans la zone au-dessus du guide dans une région correspondant à de grands angles d'élévation, on a affaire à une propagation suivant la loi en $1/R$ qui, vers le bas, tend vers zéro linéairement avec $(z - h)$.

b) Dans la zone située immédiatement au-dessus du plan de séparation, le champ décroît exponentiellement vers le haut.

c) Ces deux phénomènes rendent raison de l'apparition de zones de silence.

d) *Dans le guide*, nous avons asymptotiquement :

α) Quand il est plus bas qu'une certaine hauteur fixe (ou quand la fréquence est inférieure à une fréquence limite fixe), une loi de propagation de l'ordre de $1/r^3$ pour les champs.

β) Quand le guide est plus élevé ou la fréquence plus haute, il se produit des ondes guidées, avec la loi en $1/\sqrt{r}$.

e) *Dans une région intermédiaire*, jusqu'à l'apparition de l'angle de réflexion totale, on a une propagation en $1/r$ pour les champs, qui peut s'obtenir, du point de vue de l'optique géométrique, par les réflexions successives sur le sol et sur la strate, affectés de coefficients de Fresnel.

f) Du même coup, se trouve traité le problème d'une antenne diélectrique, de surface infiniment étendue.

[1] Comme il est indiqué dans l'appendice nous ne devons pas faire passer le chemin d'intégration par les pôles. Or dès lors il est facile de voir que ces pôles, situés dans le demi-plan supérieur ne donnent lieu qu'à des termes atténués de manière exponentielle qui ne présentent pas d'intérêt en comparaison des termes en $1/\sqrt{r}$, $1/r^3$.

APPENDICES I ET II AU PARAGRAPHE B, I

Appendice a B, I

Soient les équations de Maxwell :

(1) $\text{rot } H = -j\omega\varepsilon_0\varepsilon E$ (2) $\text{rot } E = j\omega\mu_0\mu H$

(3) $\text{div } H = 0$ (4) $\text{div } E = 0$

(4) $$\begin{cases} a)\ \varepsilon_0 = 1/4\pi 9 \cdot 10^9 \ [\text{Farad/m}] \\ b)\ \mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \ [\text{Henry/m}] \end{cases}$$

Introduisons le vecteur de Fitzgerald Π ayant une seule composante z :

(5) $$E = -j\omega \text{ rot } \Pi ;$$

(6) $$H = -\omega^2\varepsilon_0\varepsilon\Pi + \text{grad } \varphi,$$

où nous pourrons encore disposer de φ à notre guise ; il vient, par substitution en (2) :

(7) $$\begin{cases} \text{rot } E = -j\omega \text{ rot rot } \Pi = -j\omega (\text{grad div } \Pi - \Delta\Pi) \\ \quad = + j\omega\mu_0\mu \left\{ -\omega^2\varepsilon_0\varepsilon\Pi + \text{grad } \varphi \right\} \end{cases}$$

avec :

(8) $$\varphi = -\frac{1}{\mu_0\mu} \text{div } \Pi$$

pour Π l'équation des ondes :

(9) $$\Delta\Pi + k_{1,2}^2\Pi = 0$$

(10) $$\begin{cases} a)\ k_1^2 = \omega^2\mu_0\mu\varepsilon_0\varepsilon_1 \\ b)\ k_2^2 = \omega^2\mu_0\mu\varepsilon_0\varepsilon_2 \end{cases}$$

Posons :

(11) $$k_1^2 - k_2^2 = \Delta > 0$$

car nous avons supposé $\varepsilon_1 > \varepsilon_2$.

Nous avons donc à rechercher deux fonctions Π_1 et Π_2 qui vérifient les conditions suivantes :

1° Elles sont solutions de l'équation d'ondes (9).

2° Elles remplissent pour $z = 0$ et pour $z = h$ les conditions de Maxwell relatives à la continuité des composantes tangentielles de E et H.

Celles-ci ont pour expression dans notre cas :

(9a) $$\Pi_1 \equiv 0 \qquad \text{pour } z = 0.$$

(5b) $$\Pi_1 = \Pi_2, \qquad \frac{\partial \Pi_1}{\partial z} = \frac{\partial \Pi_2}{\partial z} \qquad \text{pour } z = h.$$

3° Pour $x = 0$, $y = 0$, $z = \zeta$, Π_1 devient infini comme e^{ikR}/R où R désigne la distance entre le point de réception et l'émetteur.

4° A l'infini Π satisfait à la condition de rayonnement (Ausstrahlungsbedingung), c'est-à-dire que Π se compose d'ondes divergentes.

B.I.b) Nous allons maintenant mettre la solution sous forme d'intégrales :

1° A cet effet nous partons de l'expression intégrale de Sommerfeld pour la solution de Hertz [1]. Celle-ci a pour expression :

(12) $$e^{ikR}/R = \begin{cases} \displaystyle\int_0^\infty \mathfrak{J}_0(\lambda r)\frac{e^{-\sqrt{\lambda^2 - k_1^2}(z-\zeta)}}{\sqrt{\lambda^2 - k_1^2}}\lambda d\lambda & z > \zeta \\ \displaystyle\int_0^\infty \mathfrak{J}_0(\lambda r)\frac{e^{+\sqrt{\lambda^2 - k_1^2}(z-\zeta)}}{\sqrt{\lambda^2 - k_1^2}}\lambda d\lambda & z < \zeta \end{cases}$$

où nous choisissons le signe du radical de façon que :

(13) $$\lim_{\lambda \to \infty} \sqrt{\lambda^2 - k_{1,2}^2} = +\lambda.$$

Comme nous allons travailler constamment avec les expressions (13), posons pour abréger :

(14) $$\tau_1 = -j\sqrt{\lambda^2 - k_1^2}, \qquad \tau_1^2 = -\lambda^2 + k_1^2$$

(15) $$\tau_2 = -j\sqrt{\lambda^2 - k_2^2}, \qquad \tau_2^2 = -\lambda^2 + k_2^2$$

2° Posons maintenant les solutions suivantes :

a) $z > h$ espace supérieur.

(16a) $$\Pi = \Pi_2 = \int_0^\infty \mathfrak{J}_0(\lambda r)\frac{\lambda}{j\tau_2}e^{-j\tau_2 z}f_3(\lambda)d\lambda.$$

b) $\zeta < z \leqslant h$ espace inférieur, au-dessus de l'émetteur :

(16b) $$\Pi = \Pi_{1s} = \int_0^\infty \mathfrak{J}_0(\lambda r)\frac{\lambda}{j\tau_1}[e^{-j\tau_1(z-\zeta)} + e^{j\tau_1 z}f_1(\lambda) + e^{-j\tau_1 z}f_2(\lambda)]d\lambda$$

c) $0 \leqslant z \leqslant \zeta$ espace inférieur au-dessous de l'émetteur :

(16c) $$\Pi = \Pi_{1i} = \int_0^\infty \mathfrak{J}_0(\lambda r)\frac{\lambda}{j\tau_1}[e^{j\tau_1(z-\zeta)} + e^{j\tau_1 z}f_1(\lambda) + e^{-j\tau_1 z}f_2(\lambda)]d\lambda$$

Les trois conditions aux limites s'écrivent pour $z = h$:

$$\Pi_{1s} = \Pi_2 \qquad \frac{\partial \Pi_{1s}}{\partial z} = \frac{\partial \Pi_2}{\partial z}$$

pour $z = 0$: $$\Pi_{1i} = 0.$$

Si nous imposons ces trois conditions sous le signe somme, nous obtenons les équations suivantes pour $f_1(\lambda)$, $f_2(\lambda)$, $f_3(\lambda)$:

$$(17)\quad \begin{cases} a)\quad f_1(\lambda) + f_2(\lambda) = -e^{-j\tau_1\zeta} \\ b)\quad e^{j\tau_1 h}f_1(\lambda) - e^{-j\tau_1 h}f_2(\lambda) + e^{-j\tau_2 h}f_3(\lambda) = e^{-j\tau_1(h-\zeta)} \\ c)\quad e^{j\tau_1 h}f_1(\lambda) + e^{-j\tau_1 h}f_2(\lambda) - \frac{\tau_1}{\tau_2}e^{-j\tau_2 h}f_3(\lambda) = -e^{-j\tau_1(h-\zeta)} \end{cases}$$

En appliquant la règle de Cramer on obtient pour f_1, f_2, f_3 des expressions qu'on peut mettre aisément sous la forme :

$$(18a)\qquad f_1(\lambda) = \frac{\tau_1-\tau_2}{\tau_1+\tau_2}e^{-2j\tau_1 h}\frac{e^{j\tau_1\zeta}-e^{-j\tau_1\zeta}}{1+\frac{\tau_1-\tau_2}{\tau_1+\tau_2}e^{-2j\tau_1 h}};$$

$$(18b)\qquad f_2(\lambda) = -e^{-j\tau_1 h}\frac{\frac{\tau_1-\tau_2}{\tau_1+\tau_2}e^{-j\tau_1(h-\zeta)}+e^{j\tau_1(h-\zeta)}}{1+\frac{\tau_1-\tau_2}{\tau_1+\tau_2}e^{-2j\tau_1 h}};$$

$$(18c)\qquad f_3(\lambda) = \frac{2\tau_2}{\tau_1+\tau_2}e^{j(\tau_2-\tau_1)h}\frac{e^{j\tau_1\zeta}-e^{-j\tau_1\zeta}}{1+\frac{\tau_1-\tau_2}{\tau_1+\tau_2}e^{-2j\tau_1 h}}.$$

Introduisons encore un symbole qui nous sera utile par la suite :

$$(19)\qquad \frac{\tau_1-\tau_2}{\tau_1+\tau_2} = c_r.$$

c_r représente ici un « coefficient de réflexion ». Nous verrons en effet par la suite, et ce point sera discuté de près, que c_r représente le coefficient de réflexion de Fresnel.

Il résulte de (16*b*, *c*) que pour $z = \zeta$:

$$(20)\qquad \Pi_{1s} = \Pi_{1i}.$$

3° En portant maintenant (18*a*, *b*, *c*) en (16*a*, *b*, *c*) on peut mettre les solutions sous la forme suivante qui met bien en évidence qu'elles vérifient (17) :

$$(21)\quad \begin{cases} a)\ \text{pour } z > h : \\ \quad \Pi = \Pi_2 = \int_0^\infty \mathfrak{J}_0(\lambda r)\frac{2e^{-j\tau_2 z}}{j(\tau_1+\tau_2)}e^{j(\tau_2-\tau_1)h}\frac{(e^{+j\tau_1\zeta}-e^{-j\tau_1\zeta})}{1+c_r e^{-2j\tau_1 h}}\lambda d\lambda \\ b)\ \zeta < z \leqslant h : \\ \quad \Pi = \Pi_{1s} = \int_0^\infty \mathfrak{J}_0(\lambda r)\frac{(e^{j\tau_1\zeta}-e^{-j\tau_1\zeta})(e^{-j\tau_1 z}+c_r e^{j\tau_1(z-2h)})}{j\tau_1(1+c_r e^{-2j\tau_1 h})}\lambda d\lambda \\ c)\ 0 < z \leqslant \zeta : \\ \quad \Pi = \Pi_{1i} = \int_0^\infty \mathfrak{J}_0(\lambda r)\frac{(e^{j\tau_1 z}-e^{-j\tau_1 z})(e^{-j\tau_1\zeta}+c_r e^{j\tau_1(\zeta-2h)})}{j\tau_1(1+c_r e^{-2j\tau_1 h})}\lambda d\lambda \end{cases}$$

Π_{1i} résulte donc de Π_{1s} en échangeant z avec ζ.

Nous avons obtenu ainsi la solution que nous allons maintenant discuter du point de vue mathématique et physique.

B.I.*c*) Afin de pouvoir faire la discussion on doit rechercher les singularités des expressions sous le signe somme, à savoir les pôles et les points de ramification, et déterminer ensuite les coupures qu'il convient d'opérer.

α) *Points de ramification et coupures.* — Convenons une fois pour toutes de restreindre nos recherches au demi-plan de droite, donc au domaine où λ possède une partie réelle positive. Dans ce demi-plan, il y a deux points de ramification qui se déduisent de suite de (14) et (15) :

$$(22) \quad \begin{cases} a) \ \tau_1 = 0 = -j\sqrt{\lambda^2 - k_1^2}, & \lambda = k_1 \\ b) \ \tau_2 = 0 = -j\sqrt{\lambda^2 - k_2^2}, & \lambda = k_2 \end{cases}$$

On vérifie qu'en vertu de notre choix du signe, d'après (13), pour $\lambda = k_1$ c'est-à-dire pour $k_1 = 0$:

$$(23) \quad \tau_2 = -j\left|\sqrt{k_1^2 - k_2^2}\right| = -j\left|\sqrt{\Delta}\right|.$$

Pour $\lambda = k_2$ l'on a, suivant le choix de la coupure dont il sera encore question :

$$(24) \quad \tau_1 = \pm j\sqrt{k_2^2 - k_1^2} = \pm\left|\sqrt{\Delta}\right|.$$

Ceci posé, exprimons d'abord τ_1 par τ_2 et τ_2 par τ_1 ; on a :

$$(25) \quad \tau_1^2 - \tau_2^2 = k_1^2 - k_2^2 = \Delta,$$

donc :

$$(26) \quad \tau_1^2 = \tau_2^2 + \Delta.$$

$$(27) \quad \tau_2^2 = \tau_1^2 - \Delta.$$

Il est clair que τ_1 et τ_2 sont liés par une relation fonctionnelle. Nous allons d'abord nous rendre compte de la façon dont il faut faire les coupures dans le plan λ.

Faisons d'abord un choix dont l'utilité apparaîtra par la suite (fig. 5). Nous pratiquons une coupure à partir de k_1 dont les deux lèvres sont tracées (fig. 5) sur l'hyperbole équilatère partant de k_1 et allant à l'infini.

La coupure par k_2 sera choisie en général « très voisine » de l'axe réel de $\lambda = k_2$ jusqu'à $\lambda = 0$ et de là, de manière à s'approcher le plus possible de l'axe imaginaire. Ces deux coupures sont marquées sur la figure 5 par des croix pour la coupure par k_1 et en traits continus pour k_2. Il nous arrivera cependant de considérer aussi les

configurations dessinées en pointillé sur la figure 5. Pour la coupure par k_1 celle qui est menée très près de l'axe réel positif ; pour la coupure par k_2, celle qui correspond à l'hyperbole équilatère passant

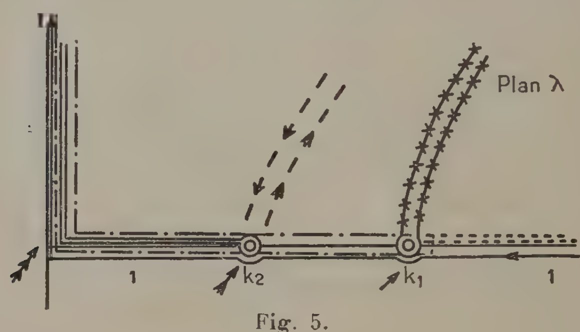


Fig. 5.

par k_2. Ceci posé on peut représenter le plan λ sur le plan τ_1 et sur le plan τ_2. Convenons seulement encore que les fonctions inverses auront pour expression :

(28) $a)\ \lambda = \sqrt{k_1^2 - \tau_1^2}$, $b)\ \lambda = \sqrt{k_2^2 - \tau_2^2}$.

Alors λ comme fonction de τ_1 possède les deux points de ramification :

(29) $a)\ \tau_1 = \pm k_1$

et comme fonction de τ_2 :

(29) $b)\ \tau_2 = \pm k_2$.

Il s'ensuit qu'il y a un point de croisement dans le plan $\tau_{1,2}$ là où le point λ correspondant est un point de ramification, et inversement ; par conséquent : point de ramification pour :

$$\lambda = \pm k_1 \qquad \lambda = \pm k_2$$
$$\tau_1 = \pm k_1 \qquad \tau_2 = \pm k_2.$$

A partir des points $\tau_{1,2} = \pm k_{1,2}$, pratiquons des coupures vers $\tau_{1,2} = \pm \infty$ le long des axes réels.

Points de croisement en :

$$\lambda = 0, \qquad \tau_1 = 0, \qquad \tau_2 = 0.$$

Cela entraîne, on le sait, que lorsqu'on décrit un chemin fermé autour d'un point de ramification dans le plan $(\lambda, \tau_{1,2})$, les angles dans le plan $(\tau_{1,2}, \lambda)$ sont divisés par deux, et quand on décrit un contour fermé autour d'un point de croisement les angles doublent

dans le plan correspondant. Etudions maintenant les courbes dans le plan τ_1 et τ_2 en lesquelles se transforment les courbes suivantes du plan λ :

1) l'axe réel ;

2) la coupure en traits mixtes issue de k_1, qui passe également par k_2.

3) la coupure issue de k_2 et passant près des axes, que nous allons appeler, pour abréger, « coupure axiale » ;

4) la coupure hyperbolique issue de k_1 ;

5) la coupure hyperbolique issue de k_2 ;

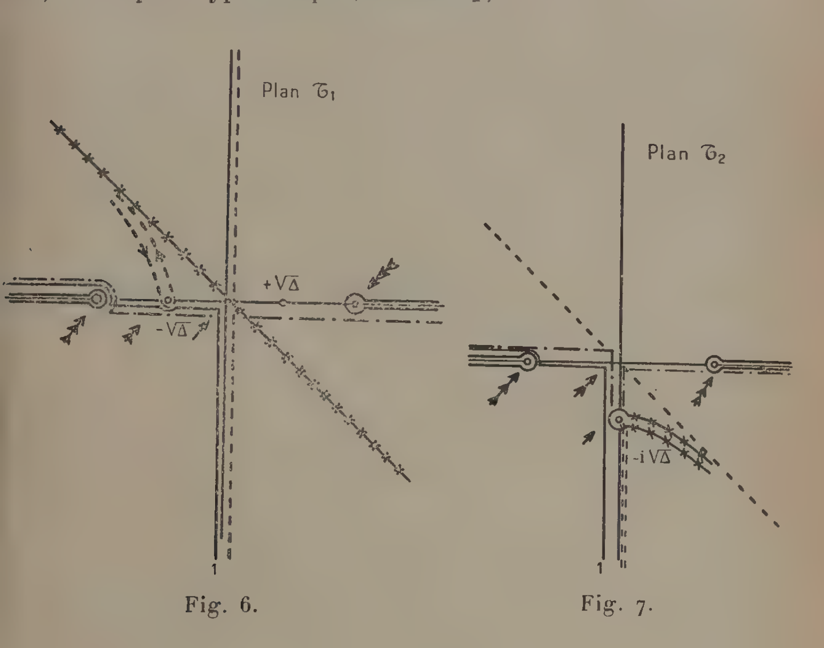


Fig. 6. Fig. 7.

6) la coupure à laquelle correspond l'axe réel positif λ parcouru deux fois depuis $\lambda = \infty$ jusque $\lambda = k_1$;

Nous traçons un plan λ, un plan τ_1, et unplan τ_2 et nous voyons ce qui suit (fig. 5, 6, 7, 8, 9, 10). En raison de notre détermination du signe du radical suivant (13) $\sqrt{\lambda^2 - k_1^2} \rightarrow \lambda$ pour $\lambda \rightarrow \infty$ si nous venons de l'axe réel positif λ, celui-ci se transforme en les axes imaginaires négatifs τ_1 et τ_2 (chemin 1).

Pour $\lambda = k_1$, τ_1 est nul.

Si maintenant nous décrivons une demi-circonférence en tournant de l'angle π dans le sens négatif autour du point de ramification, le point représentatif dans le plan τ_1 parcourt un angle de 90° dans le

sens négatif (puisque $\lambda = k_1$ est précisément un point de ramification). Comme il ressort des équations de définition (14) et (15), τ_1 est maintenant réel et négatif ; si l'on parcourt maintenant dans le plan λ l'axe réel jusqu'à $\lambda = k_2$, on parcourt dans le plan τ_1 l'axe réel négatif jusqu'à $\tau_1 = -\sqrt{\Delta}$; si l'on parcourt l'axe λ réel jusqu'à $\lambda = 0$, on parcourt dans τ_1 l'axe réel négatif jusqu'au point $\tau_1 = -k_1$. En décrivant dans le sens positif un angle de 90° dans le plan λ, on décrit dans le plan τ_1 un angle de 180° dans le sens positif ($\lambda = 0$ est un point de croisement) et on aboutit ainsi à la lèvre supérieure de la coupure qui s'étend de $\tau_1 = -k_1$ à l'infini. Ainsi le chemin en traits interrompus dans λ se transforme en le chemin en traits interrompus dans τ_1.

Dans le plan τ_2, l'axe réel de $\lambda = \infty$ jusqu'à $\lambda = k_1$ se transforme

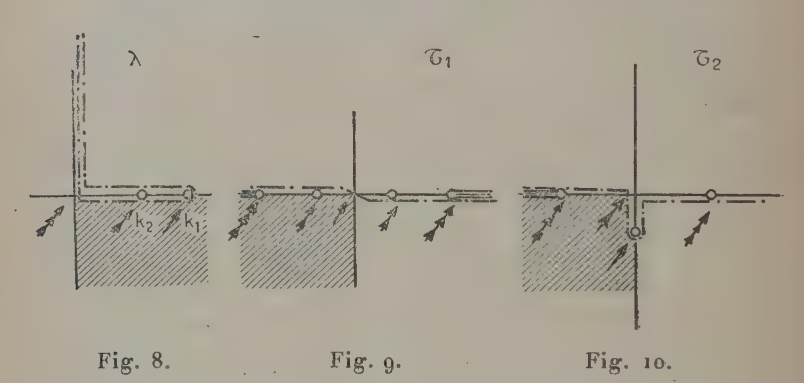


Fig. 8. Fig. 9. Fig. 10.

en l'axe imaginaire négatif jusqu'à $\tau_2 = -i\left|\sqrt{\Delta}\right|_0$, $\lambda = k_1$ n'est donc pas un point de ramification pour τ_2.

Les deux branches en pointillé dans λ depuis $\lambda = k_1$ jusqu'à $\lambda = k_2$ se transforment dans τ_2 en le tronçon $\tau_2 = -i\sqrt{\Delta}$ jusqu'à $\tau_2 = 0$ de l'axe imaginaire. Le point de ramification est maintenant en $\lambda = k_2$. Si l'on tourne autour de k_2 de l'angle 180° dans le sens négatif, on décrit dans τ_2 un angle de 90° dans le même sens ; inversement si on décrit un angle de 180° autour de k_2 dans le sens positif, on décrit un angle de 90° dans τ_2 dans le même sens. Pour $\lambda = 0$ il se passe la même chose pour τ_2 en le point $\pm k_2$ que dans le plan τ_1 pour $\pm k_1$.

Le chemin en traits mixtes dans λ se transforme donc dans le chemin en traits mixtes dans τ_2. La coupure passant par k_2 dans λ suit ce chemin, mais laisse de côté dans τ_1, le tronçon vertical deux fois parcouru depuis $\tau_2 = 0$ jusqu'à $\tau_2 = -i\sqrt{\Delta}$, ce que montre aussi son image dans le plan λ. On a ainsi représenté la coupure suivant l'axe du plan λ passant par k_2 aussi dans le plan τ_2. Dans τ_1

l'allure de cette coupure dépend de la façon d'entailler le plan λ ; si on l'entaille comme le montre le chemin en traits mixtes il correspond au point $\lambda = k_2$, deux points $\tau_1 = \pm\sqrt{\Delta}$, c'est-à-dire le chemin considéré n'est plus fermé, il correspond aux segments en traits mixtes de $\tau_1 = \pm\infty$ à $\tau_1 = \pm\sqrt{\Delta}$. Si toutefois on entaille le plan λ le long de la coupure hyperbolique passant par k_1 et non pas le long de l'axe réel de $\lambda = k_1$. à $\lambda = k_2$ il correspond à la coupure axiale du plan λ passant par k_2, une courbe dans τ_1 qui vient, dans τ_1, de $-\infty$, subit au point $\tau_1 = -\sqrt{\Delta}$, une rotation de 360° dans le sens positif qui la ramène sur elle-même et repart de nouveau vers l'infini.

Etudions maintenant quel chemin correspond dans τ_1, τ_2 aux deux lèvres de la coupure hyperbolique passant par $\lambda = k_1$. Si on s'approche de $\lambda = k_1$ en venant de la droite, on atteint une lèvre par une rotation de 90° dans le sens positif, l'autre lèvre par une rotation de 270° dans le sens négatif. Il correspond donc aux deux lèvres des chemins qui dans $\tau_1 = 0$ sont inclinés de $-45°$ sur l'axe imaginaire négatif (à droite vers le bas) et de $3 \times 45°$ sur l'axe réel positif (vers le haut à gauche). On détermine aisément l'allure finale en posant :

(28*a*) $$\tau_1 = u_1 + jv_1$$

(29*a*) $$\lambda = \xi + j\eta;$$

l'hyperbole équilatère dans λ est définie par :

(30) $$\xi^2 - \eta^2 = k_1^2.$$

Ecrite en τ_1 cette opération est :

(31) $$u_1 + iv_1 = -j\sqrt{\xi^2 - \eta^2 + 2i\xi\eta - k_1^2}$$

(32) $$u_1^2 - v_1^2 + 2ju_1v_1 = -(\xi^2 - \eta^2 - k_1^2) - 2j\xi\eta.$$

En vertu de (30) l'on a :

(33) $$u_1^2 - v_1^2 = 0$$

(34) $$2ju_1v_1 = -2j\xi\eta.$$

Il résulte de (33) $u_1 = (\pm)v_1$, c'est-à-dire que notre coupure dans λ se transforme pour τ_1 en la droite passant sous 45° par l'origine (venant du haut à gauche) et continuant vers le bas à droite. A la rotation de 360° dans λ au point de ramification correspond dans τ_1 la rotation de 180°. C'est la solution qui correspond au signe + dans (33) qui est déterminée par l'angle de rotation autour du point de ramification. L'autre signe ne nous intéresse pas, il correspondrait à un feuillet inférieur de notre surface de Riemann.

Dans le plan τ_2, cette coupure ne passe par aucun point de ramifi-

cation. Il correspond donc à une courbe parcourue deux fois qui s'obtient à l'aide de (32).

Avec :

(35) $$\tau_2 = u_2 + jv_2 = -j\sqrt{\lambda^2 - k_2^2}$$

l'on obtient, puisque sur notre coupure :

(30) $$\xi^2 - \eta^2 = k_1^2$$

(36) $$u_2 + jv_2 = -j\sqrt{k_1^2 - k_2^2 + 2j\xi\eta}$$

donc :

(37) $$u_2^2 - v_2^2 = \Delta$$

(38) $$u_2 v_2 = -\xi\eta$$

(37) représente dans u_2, v_2 une branche hyperbolique qui passe vers le bas à droite par le point $-j\sqrt{\Delta}$. Elle possède comme asymptote la droite $u = -v$. Que ce soit précisément la branche qui passe à droite vers le bas résulte nécessairement du fait que cette courbe est atteinte en $\lambda = k_1$ par une rotation de 90° dans le sens positif. (k_1 n'est pas un point de ramification sur τ_2).

De même la coupure en traits interrompus désignée par des flèches dans λ, passant par k_2 se transforme dans le plan τ_2 en la droite sous 45° qui est indiquée de manière analogue sur la figure 7. Celle-ci se transforme dans le plan τ_1 comme on le reconnaît, en la branche hyperbolique en haut à gauche parcourue deux fois.

Si nous déplaçons maintenant la coupure hyperbolique par k_1 vers la droite de façon qu'elle se confonde avec l'axe réel positif de λ, il est clair que son image dans τ_1 (si nous venons vers la coupure à partir de $\lambda = +\infty$) suit — comme il a été dit plus haut — l'axe négatif imaginaire jusqu'à l'origine, et quand on décrit dans λ un angle de 360° dans le sens négatif, le point représentatif dans τ_1 décrit un angle de 180°, c'est-à-dire parcourt l'axe imaginaire positif de τ_1. Or $\lambda = k_1$ n'est pas un point de ramification pour τ_2, ce chemin en τ_2 se transforme en l'axe imaginaire négatif de τ_2 depuis $-j\infty$ jusqu'à $-j\sqrt{\Delta}$ et retour.

Quelle est dès lors la connexion entre les divers domaines dans λ, τ_1 et τ_2 ? Comme on connaît maintenant les bords et leurs images, on peut représenter les domaines limités par ces bords par des marques identiques sur les figures suivantes.

Les points $\lambda = k_1$, k_2, o et leurs images sont représentés respectivement par des flèches simples, doubles et triples sur tous les plans.

Le demi-plan supérieur $\tau_{1,2}$ est l'image du feuillet inférieur attaché à la coupure de branchement de la surface.

L'axe imaginaire négatif de λ est dans les plans τ_1 et τ_2, une cou-

pure de ramification qui porte la même marque. Le demi-plan gauche λ est situé dans le feuillet inférieur à gauche qui y est attaché à la coupure de ramification ; le demi-plan supérieur droit τ_1 est attaché en λ à la coupure hyperbolique sur un feuillet inférieur, le demi-plan supérieur τ_2 se transforme en λ dans le feuillet inférieur qui se trouve fixé à la coupure axiale.

Si l'on déforme la coupure axiale en une coupure hyperbolique par k_2, on obtient :

Le demi-plan λ de gauche est de nouveau attaché aux coupures de ramification, le demi-plan supérieur en τ_1 et τ_2 correspond sur λ aux feuillets inférieurs attachés aux coupures par $k_{1,2}$.

β) Ceci fait, passons à l'étude des pôles des expressions sous le signe somme, c'est-à-dire aux zéros du dénominateur.

Ces dénominateurs ont pour expression d'après (21*a*, *b*, *c*) :

(39) $$(\tau_1 + \tau_2)(1 + c_r e^{-2j\tau_1 h}) = N_{II_2}$$

et :

(40) $$\tau_1(1 + c_r e^{-2j\tau_1 h}) = N_{II_1}$$

comme pour :

(41) $$\tau_1 = 0, \qquad c_r = -1, \qquad e^{-2j\tau_1 h} = 1$$

nous avons ainsi en tout cas le zéro au dénominateur :

(42) $$\tau_1 = 0.$$

En vertu de (41) cependant, les trois intégrales (21*a*, *b*, *c*) voient pour $\tau_1 = 0$ leur numérateur s'annuler du même ordre de grandeur que le dénominateur, de sorte que $\tau_1 = 0$ ne fournit pas de pôle.

En outre, on n'a nulle part sur notre feuillet de la surface de Riemann :

(43) $$\tau_1 = -\tau_2.$$

Aussi ne nous reste-t-il qu'à rechercher les racines de l'équation situées sur notre feuillet de la surface de Riemann :

(44) $$1 + c_r e^{-2j\tau_1 h} = 0.$$

Nous écrirons cette équation sous la forme :

(45) $$c_r = -e^{2j\tau_1 h}.$$

Comme :

(19) $$c_r = \frac{\tau_1 - \tau_2}{\tau_1 + \tau_2} = \frac{\tau_1 - \sqrt{\tau_1^2 - \Delta}}{\tau_1 + \sqrt{\tau_1^2 - \Delta}}$$

il faut tenir compte des signes des racines.

Montrons d'abord qu'il faut s'attendre à trouver des racines en λ seulement sur le segment de l'axe réel compris entre k_1 et k_2, si nous entaillons le plan suivant la figure 11.

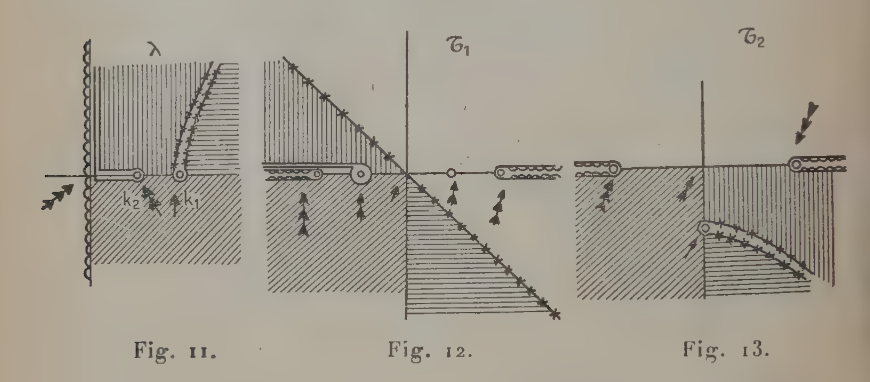


Fig. 11. Fig. 12. Fig. 13.

Nous démontrerons cela en représentant le plan λ sur un plan c_r et sur un plan $-e^{+2j\tau_1 h}$ et en faisant remarquer que les images des domaines différemment hachurés du plan λ ne se recouvrent nulle part dans le plan c_r et $-e^{2j\tau_1 h}$ mais qu'ils se touchent seulement le

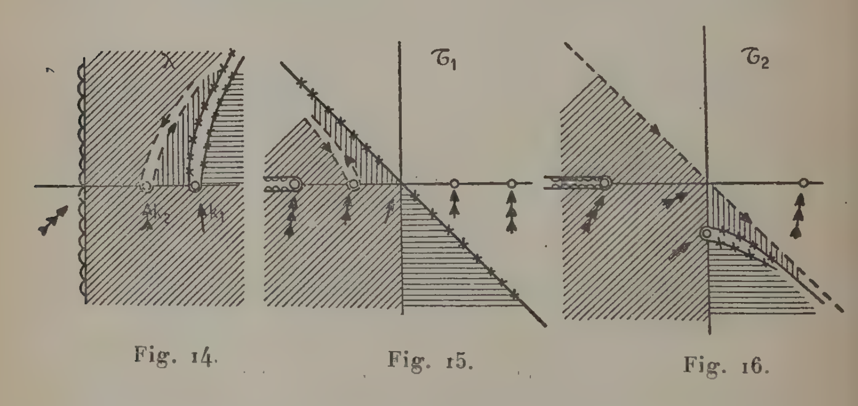


Fig. 14. Fig. 15. Fig. 16.

long de l'image de l'axe λ entre k_2 et k_1 de sorte qu'il ne peut y avoir de racines que sur ce segment. On peut d'ailleurs les déterminer aisément.

Nous avons dans les divers domaines hachurés, sur les figures 14 et 20, des valeurs de τ_1 et de τ_2 dont le signe peut être emprunté aux plans $\tau_{1,2}$ correspondant à 11 et 14 (fig. 12, 13, resp. 15 et 16).

Si on détermine les courbes en c_r auxquelles correspondent l'axe

réel et les coupures de ramification, ce qu'on peut faire facilement en faisant appel aux résultats des figures 11 jusqu'à 19, on trouve :

le plan c_r correspondant à la figure 11 : figure 20 ;

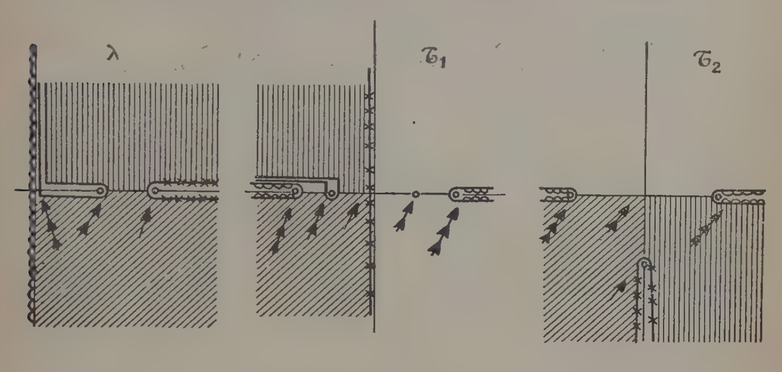


Fig. 17. Fig. 18. Fig. 19.

le plan c_r correspondant à la figure 14 : figure 21 ;

le plan c_r correspondant à la figure 17 : figure 22.

La courbe marquée de croix est l'image de la coupure par k_2.

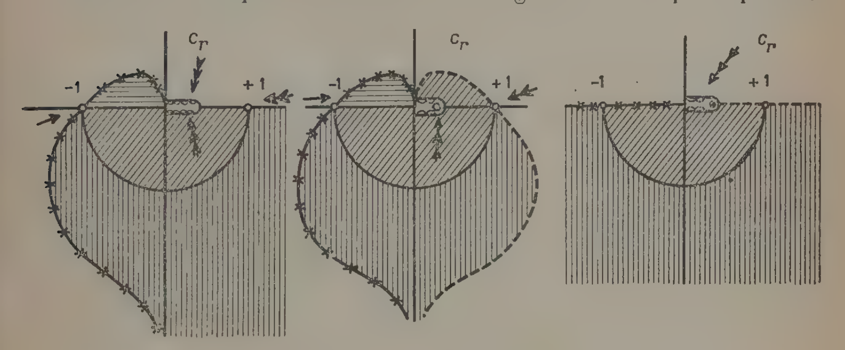


Fig. 20. Fig. 21. Fig. 22.

Comme τ_1 possède sur les deux lèvres de celle-ci des valeurs opposées, on a sur un des bords :

$$c_r = \frac{\tau_1 - \sqrt{\tau_1^2 - \Delta}}{\tau_1 + \sqrt{\tau_1^2 - \Delta}} \tag{19}$$

sur l'autre, mais avec les mêmes valeurs de τ_2 :

$$\overline{c_r} = \frac{-\tau_1 - \sqrt{\tau_1^2 - \Delta}}{-\tau_1 + \sqrt{\tau_1^2 - \Delta}} = 1/c_r \tag{46}$$

c'est-à-dire que les deux parties de la courbe (celle avec $|c_r| < 1$ qui est située en haut et celle avec $|c_r| > 1$ qui est située en bas) se déduisent l'une de l'autre par transformation par rayons vecteurs réciproques.

Normalisons en divisant par $\sqrt{\Delta}$:

(47) $$c_r = \frac{(\tau_1/\sqrt{\Delta}) - \sqrt{\frac{\tau_1^2}{\Delta} - 1}}{(\tau_1/\sqrt{\Delta}) + \sqrt{\frac{\tau_1^2}{\Delta} - 1}}$$

nous obtenons avec (48) $\tau_1/\sqrt{\Delta} = z$ (¹) :

(49) $$c_r = \frac{z - \sqrt{z^2 - 1}}{z + \sqrt{z^2 - 1}}.$$

On a alors :

(50) $$-\mathrm{e}^{+2j\tau_1 h} = -\mathrm{e}^{2jz\sqrt{\Delta}h} = -\mathrm{e}^{2jmz}$$

avec :

(51) $$h\sqrt{\Delta} = m.$$

On construit de manière analogue le plan c_r correspondant à la figure 14 (fig. 21) :

Quant à la courbe de droite dans la figure 21 qui commence en $c_r = 0$, passe vers le haut à droite pour s'infléchir ensuite vers le bas, on peut en dire la même chose que ce qui a été dit à propos de la courbe obtenue par symétrie.

A la figure 17 correspond la figure 22 comme surface c_r.

Nous voyons donc : si l'on déplace les deux coupures hyperboliques dans le plan λ à gauche et à droite vers les axes, l'image de ces coupures sur le plan c_r se transforme. à partir des tronçons curvilignes indiqués, en l'axe réel et on voit les connexions entre les divers domaines à l'aide des images indiquées.

Passons maintenant à la représentation au moyen de :

$$-\mathrm{e}^{2j\tau_1 h} = -\mathrm{e}^{2jmz} :$$

celle-ci est suffisamment connue dans la littérature.

Tant que la partie imaginaire de z est > 0, le module est < 1, c'est-à-dire cette partie du plan z ou du plan τ_1 est représentée sur l'intérieur, l'autre ($\Im mz > 0$) sur l'extérieur du cercle unité. Si nous considérons maintenant sur les figures 11 et 12 les valeurs λ et les valeurs τ_1 correspondantes nous voyons que le domaine hachuré obli-

(¹) Ne pas confondre avec la coordonnée z.

quement et horizontalement est représenté sur l'intérieur, le domaine haché verticalement est représenté sur l'extérieur du cercle unité du plan $-e^{2jz\tau_1}$ (fig. 23).

Ce faisant, l'axe réel positif λ se transforme en le segment de l'axe réel $-e^{2izm} = -\infty$ jusqu'à $-e^{2izm} = -1$.

A droite doit se trouver le domaine haché horizontalement, à gauche le domaine haché obliquement. La branche hyperbolique se transforme en une courbe qui ne nous intéresse pas en particulier et qui est située à l'extérieur du cercle unité.

Le point $\lambda = k_1$, $\tau_1 = 0$, $z = 0$ est dans $-e^{-2j\tau_1 h} = -1$.

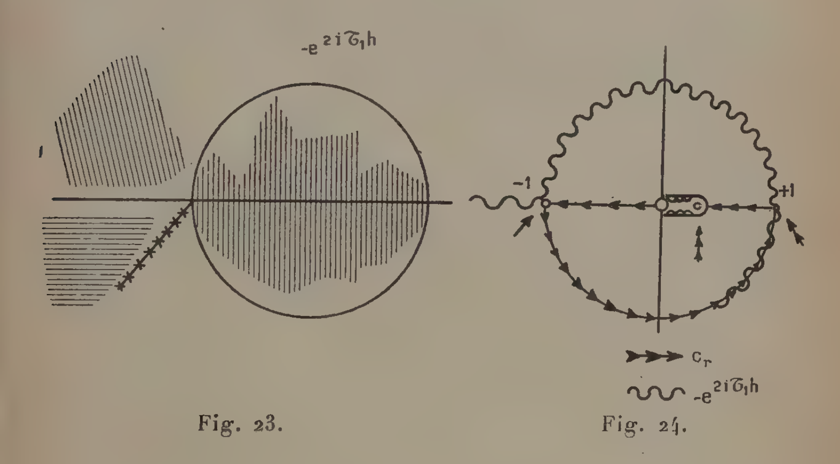


Fig. 23. Fig. 24.

Comme l'image de l'autre branche de la coupure hyperbolique ainsi qu'on le voit sur la figure 12, correspond à des valeurs de τ_1 ayant une partie imaginaire positive, cette image se trouve située dans l'intérieur du cercle unité. L'image de λ entre k_2 et k_1 se situe, dans τ_1, sur l'axe négatif réel entre o et $-\sqrt{\Delta}$ donc, en $-e^{2j\tau_1 h}$, sur le cercle unité, en commençant sur le demi-cercle supérieur. L'image de la coupure axiale qui, en τ_1, se transforme en l'axe réel, se transforme de même en le cercle unité parcouru un nombre quelconque de fois car $-e^{2j\tau_1 h}$ avec la partie réelle de τ_1 croissant parcourt le cercle unité un nombre de fois aussi grand qu'on veut en vertu des propriétés bien connues de la fonction exponentielle. Le domaine haché verticalement sur la figure 11 correspond en τ_1 à un domaine à partie imaginaire positive, il se trouve donc représenté en $-e^{2j\tau_1 h}$ sur l'intérieur du cercle unité ; l'image de la coupure de ramification sur la figure 11 à gauche sur les axes en τ_1 se transforme en $-e^{-2j\tau_1 h}$ en l'axe réel entier dont les deux moitiés correspondent aux deux

lèvres de cette coupure. Nous voyons ainsi que le domaine hachuré verticalement de la figure 23 est situé dans l'intérieur du cercle unité, le domaine hachuré horizontalement et obliquement l'est à l'extérieur sans que les limites se confondent avec les circonférences. Si nous comparons cela avec la figure 20 (plan c_r) nous voyons qu'une égalité des deux, d'après (45) n'est possible que sur le cercle unité. C'est le cercle unité dans les plans c_r et $-e^{2j\tau_1 h}$.

Si donc il y a des racines de notre équation dans le plan λ ainsi armé de coupures, elles ne peuvent exister que là où c_r et $-e^{2j\tau_1 h}$ se trouvent simultanément sur le cercle unité. Nous allons faire l'étude détaillée de ces racines.

Nous allons parcourir maintenant, dans λ, le chemin de $+\infty$ vers $+k_1$ puis (fig. 11) en passant à gauche devant le point de branchement vers k_2, puis une fois à gauche et une fois à droite sur la coupure axiale ; nous voyons alors que c_r décrit le chemin suivant (fig. 24) :

D'abord de $c_r = 0$ le long de l'axe réel négatif vers -1 pour $\tau_1 = 0$ ($\uparrow$), puis sur le cercle unité dans le demi-plan inférieur jusqu'à $\binom{\uparrow}{\uparrow}$ $\lambda = k_2$, ce qui correspond à $c_r = +1$. Ce demi-cercle unité résulte simplement de ce que, là (fig. 11, 12, 13), τ_1 est réel et τ_2 purement imaginaire et que le quotient de deux nombres conjugués complexes doit se situer sur le cercle unité. A partir de ce point c_r pénètre quand on suit la coupure en bas, dans le cercle unité le long de l'axe réel : comme il résulte des figures 11, 12 et 13, on a : τ_1 est négatif réel entre $-\sqrt{\Delta}$ et $-k_1$, τ_2 entre 0 et $-k_2$ ($k_2 < k_1$), donc $c_r \leqslant 1$ entre $+1$ et $\frac{k_1 - k_2}{k_1 + k_2} < 1$. Si l'on parcourt la coupure par k_2 vers la droite, on y a (fig. 11, 12, 13) $\tau_1 > 0$ entre $\sqrt{\Delta}$ et k_1, $\tau_2 > 0$ entre 0 et k_2, donc $c_r > 1$.

Par conséquent, c_r ne parcourt la moitié inférieure du cercle unité que pour λ compris entre k_1 et k_2.

Etudions maintenant $-e^{2j\tau_1 h} = -e^{2j\varepsilon\sqrt{\Delta}h}$. Quand λ va de $+\infty$ vers $+k_1$, τ_1 va de $-\infty$ vers zéro et $-e^{2j\tau_1 h}$, pour chaque h, va de 0 à -1. Quand λ passe de k_1 à k_2, τ_1 va de 0 à $-\sqrt{\Delta}$; $-e^{2j\tau_1 h}$ parcourt depuis -1 le cercle unité supérieur et l'arc parcouru dépend de h. Nous allons étudier ce point dans un instant. Si λ continue à parcourir la coupure axiale par le haut ou par le bas, $-e^{2j\tau_1 h}$ continue à parcourir le cercle unité tandis que c_r continue à parcourir l'intérieur du cercle (fig. 24) Quand h est très petit on obtient pour racine la racine déjà discutée $\tau_1 = 0$, $\lambda = k_1$, $c_r = -e^{2j\tau_1 h} = -1$.

Si maintenant h est très petit, le point figuratif que la grandeur $-e^{2j\tau_1 h}$ atteint en $\lambda = k_1$, $\tau_1 = -\sqrt{\Delta}$ n'atteint plus le demi-cercle c_r et il n'y a pas de seconde racine.

Quand h est suffisamment grand, on atteint d'abord avec la demi-circonférence supérieure la demi-circonférence inférieure en $c_r = +1$, $-e^{2j\tau_1 h} = +1$; en ce point il est $\tau_1 = -\sqrt{\Delta}$, $\tau_2 = 0$: par conséquent, pour qu'on puisse avoir $-e^{2j\tau_1 h} = +1$, il faut :

(52) $$-2\sqrt{\Delta}h = -\pi.$$

On a donc, pour l'apparition d'une racine, la condition :

(53) $$\sqrt{\Delta}h \geqslant \pi/2.$$

Quand h est très grand, $-e^{2j\tau_1 h}$ parcourt, dans l'intervalle $k_1 > \lambda > k_2$ le cercle entier autant de fois qu'on veut et nous allons nous rendre compte combien de racines font leur apparition ce faisant.

Comme notre équation est :

(45) $$c_r = -e^{2j\tau_1 h}$$

et que nous nous limitons à la région où les deux membres ont le même module, il ne reste, pour résoudre notre équation, qu'à déterminer les points où les arguments du premier et du second membre de (45) sont égaux à des multiples entiers de 2π. Nous allons déterminer ces points.

Il résulte des figures 11, 12, 13 les relations suivantes entre λ, τ_1, τ_2 :

Quand : λ va de k_1 à k_2
τ_1 va de 0 à $-\sqrt{\Delta}$
z va de 0 à -1
τ_2 va de $-j\sqrt{\Delta}$ à 0.

On a donc avec les abréviations de (48) :

(54) $$\sphericalangle c_r = \sphericalangle \frac{z - \sqrt{z^2 - 1}}{z + \sqrt{z^2 - 1}} = \sphericalangle \frac{-|z| + j\,|\sqrt{1 - z^2}|}{-|z| - j\,|\sqrt{1 - z^2}|} = \sphericalangle - \frac{|\sqrt{1 - z^2}| + j\,|z|}{|\sqrt{1 - z^2}| - j\,|z|}$$

Par conséquent :

(55) $$\sphericalangle c_r = \pi + \sphericalangle \frac{|\sqrt{1 - z^2}| + j\,|z|}{|\sqrt{1 - z^2}| - j\,|z|}$$

où le signe + résulte directement de la figure 24. Il s'ensuit, en vertu de règles classiques, que :

(56) $$\sphericalangle c_r = \pi + 2\,\text{arc tg}\left|\frac{z}{\sqrt{1 - z^2}}\right| = \pi + 2\psi$$

en posant :

(57) $$\psi = \text{arc sin}\,(-z), \quad z = -\sin\psi \quad (z \text{ va de } 0 \text{ à } -1)$$

Il nous faut maintenant l'argument de $-e^{2jmz}$ avec $m=\sqrt{\Delta h}$. On a donc :

(58) $$\sphericalangle - e^{2jmz} = \sphericalangle - e^{-2jm|z|} \qquad 0 \leqslant z \leqslant 1$$

par suite :

(59) $$\sphericalangle - e^{2jmz} = \pi - 2m\,|z|$$

et on tire de (56) et (59) :

(60) $$\pi + 2\psi = \pi - 2m\,|z| \pm 2k\pi.$$

Pour $z=0$, on obtient la solution déjà discutée à plusieurs reprises $\psi=0$, $z=0$ qui n'est pas un pôle pour l'expression à intégrer car le dénominateur s'annule du même ordre que le numérateur.

Une deuxième solution devient possible quand m est si grand que pour $z=-1$, $\psi=\pi/2$, $2\psi=\pi$.

(61) $$2\psi = -2mz\,(\pm)\,2\pi = \pi$$

donc :

(62) $$|2mz| = \pi,$$

c'est la solution que nous avons déjà vue précédemment. Quand maintenant m croît, il se produit ce qui suit ; la solution a lieu où :

$$2mz = -2\psi - 2k\pi.$$

Pour $z=0$ à -1 : ψ va de 0 à $\pi/2$
2ψ va de 0 à π.

On peut donc tracer le diagramme de la figure 24*a*.

On porte à droite $|z|$, ψ correspondant est la courbe arc sin de π à 2π, de $-\pi$ à 0, de -3π à -2π, ..., de $\pi-2k\pi$ à $\pi-2k\pi+\pi$. On porte en outre l'argument de $-e^{2jmz}$ (droites dirigées vers le bas à droite). Celle-ci n'a pas de points d'intersection sur la demi-droite o sauf au point $z=0$, sur le rayon 1 il y a un point d'intersection. Quand m croît, la droite mz s'incline davantage, le rayon se déplace vers 2 avec la racine « 2 », puis quand m croît, une nouvelle racine vient s'ajouter (position 3) ; quand m continue à croître, la droite va en s'inclinant davantage, les points d'intersection se déplacent vers la gauche, une nouvelle racine vient s'ajouter et ainsi de suite (rayon 4). On en trouve la position en première approximation à l'aide du diagramme. Etudions donc les conditions pour l'apparition de nouvelles racines. L'inspection de la figure 24 montre immédiatement que quand h croît, une nouvelle racine apparaît lorsque :

(63) $$|2\sqrt{\Delta h}| = \pi,\ 3\pi,\ 5\pi\ \ldots\ (3n+1)\pi\,;$$

pour $\sqrt{\Delta}h < \pi/2$ les racines se situent sur le feuillet inférieur de la surface λ. Pour $h = 0$, elles sont à l'infini. Pour $h \neq 0$ la position de ces racines est, on le voit immédiatement, une fonction continue de h, pour $\sqrt{\Delta}h = \frac{\pi}{2}$ elles font leur apparition sur notre feuillet. Or, comme Δ peut se mettre aussi sous la forme :

(64) $$\Delta = k_1^2 - k_2^2 = \omega^2 \varepsilon_0 \mu_0 \mu (\varepsilon_1 - \varepsilon_2) = \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)$$

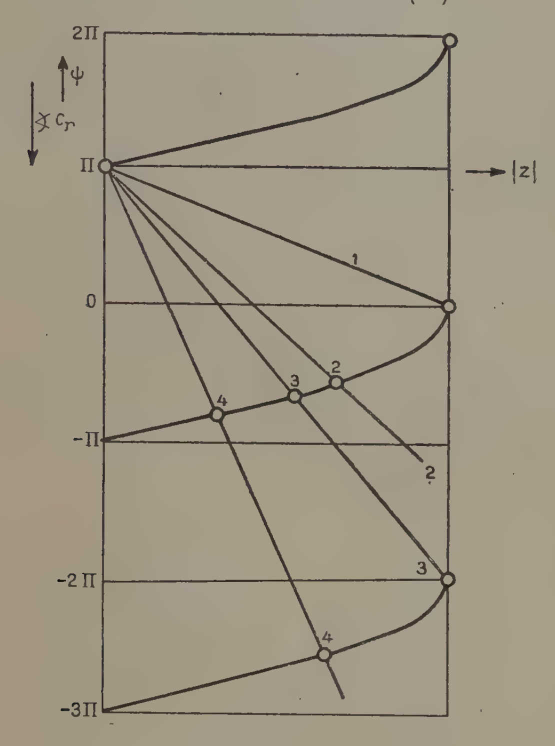


Fig. 24*a*.

on voit d'autre part que pour une hauteur fixe, de nouvelles racines font leur apparition quand on élève la fréquence c'est-à-dire quand on diminue la longueur d'onde.

γ) Nous voilà enfin en mesure de procéder aux transformations nécessaires de l'expression à intégrer et des contours d'intégration.

Nous faisons usage dans chacune des trois intégrales de la relation :

(65) $$\mathfrak{J}_0(\lambda r) = \frac{1}{2}\left(\mathcal{H}_0^{(1)}(\lambda r) + \mathcal{H}_0^{(2)}(\lambda r)\right)$$

et nous procédons de la même manière que Sommerfeld en 1909.

Nous écrivons les trois intégrales sous une forme ramassée :

$$(66) \quad \begin{cases} \Pi = \int_0^\infty \mathfrak{J}_0(\lambda r) f(\tau_1(\lambda), \tau_2(\lambda)) \lambda d\lambda \\ = \frac{1}{2} \int_0^\infty (\mathcal{H}_0^{(1)}(\lambda r) + \mathcal{H}_0^{(2)}(\lambda r)) f(\tau_1(\lambda), \tau_2(\lambda)) \lambda d\lambda \end{cases}$$

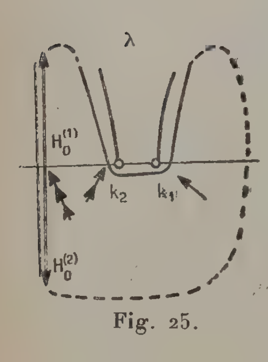


Fig. 25.

On notera que l'expression à intégrer est une fonction impaire de λ car λ ne figure qu'au carré dans τ_1 et τ_2.

Si donc on décompose ici $\mathfrak{J}_0(\lambda r)$ d'après (65) on peut modifier les contours d'intégration comme il suit (fig. 25) :

Le chemin pour l'intégrale :

$$(67) \qquad \int_0^\infty \mathcal{H}_0^{(1)}(\lambda r) . f . \lambda d\lambda$$

sera déplacé dans le demi-plan supérieur, le chemin relatif à :

$$(68) \qquad \int_0^\infty \mathcal{H}_0^{(2)}(\lambda r) f . \lambda . d\lambda$$

sera tiré dans le demi-plan inférieur.

Les contributions de l'infini s'annulent en vertu de l'allure asymptotique connue des fonctions de Hankel :

$$(69) \qquad \mathcal{H}_0^{(1)}(z) \approx \sqrt{2/\pi z}\, e^{j(z-\pi/4)}.$$

$$(70) \qquad \mathcal{H}_0^{(2)}(z) \approx \sqrt{2/\pi z}\, e^{-j(z-\pi/4)}.$$

Les intégrales prises directement le long de l'axe imaginaire s'annulent en vertu des « relations de circulation » :

$$(71) \qquad \mathcal{H}_0^{(1)}(z e^{j\pi/2}) = -\mathcal{H}_0^{(2)}(z e^{-j\pi/2}).$$

Ce faisant il faut tenir compte du sens de circulation ainsi que du fait que $\lambda . f$ est une fonction impaire de λ.

Dans le demi-plan inférieur il n'y a pas de points singuliers, c'est pourquoi l'intégrale inférieure n'entre pas en ligne de compte. Dans le demi-plan supérieur nous avons, à titre de points singuliers, les deux points de ramification et les pôles discutés ci-dessus. Il va de soi que nous pouvons disposer à notre gré de la position *particulière* des coupures de ramification dans de larges proportions. Nous obtenons ainsi dans $\mathcal{H}_0^{(1)}(\lambda r)$ un chemin d'intégration qui débute dans le demi-plan supérieur de λ, à l'infini entre l'axe imaginaire λ et la coupure de branchement, laisse ensuite à gauche les points $\lambda = k_1$ et $\lambda = k_2$ et s'en va à l'infini dans la région située entre la coupure par k_1 et l'extrémité de droite de l'axe réel. Nous amènerons ce chemin dans

les positions suivantes que nous nous réservons d'utiliser par la suite (fig. 26, 27, 28 et 29).

Chemin 1. — Nous prenons pour coupures de branchement les deux coupures hyperboliques (fig. 26) et nous amenons le chemin à suivre les deux coupures et l'axe réel entre k_1 et k_2.

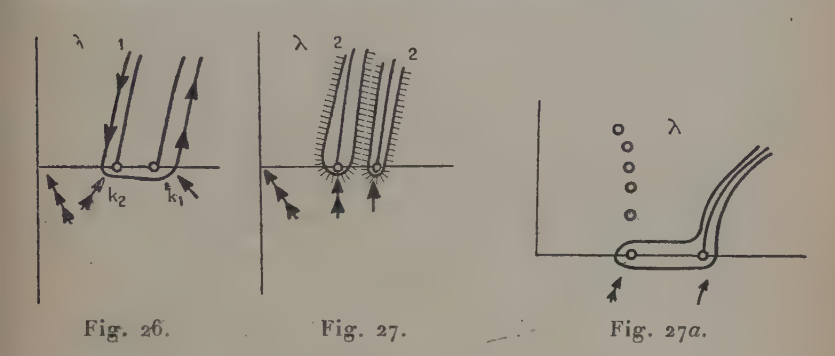


Fig. 26. Fig. 27. Fig. 27*a*.

Chemin 2 (fig. 27). — Nous faisons passer maintenant le tronçon compris entre k_2 et k_1 dans la région située entre les deux coupures jusqu'à l'infini. Ce faisant on passe de toute façon sur les pôles situés sur l'axe réel.

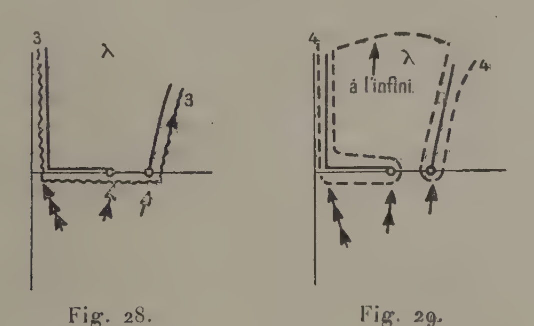


Fig. 28. Fig. 29.

Chemin 3. — Rien ne s'oppose à ce qu'on amène la courbe d'intégration de la figure 27 avec ou sans déplacement de la coupure de branchement, sur le chemin 3 (fig. 28) en lui faisant suivre les axes dans la région située à gauche de k_2.

Chemin 4. — De même, on peut amener le chemin 2 de la figure 27 sur les axes en déplaçant en même temps la coupure.

Voyons maintenant l'allure de ces chemins dans les plans τ_1 et τ_2 (fig. 30 et 31). Comme ces chemins suivent toutes les coupures de

ramifications traitées ci-dessus, on peut les porter directement sur les deux plans (fig. 30 et 31).

2) Le conduit de faible hauteur (= conduit dans le cas d'ondes longues).

Nous disposons maintenant d'une base nécessaire pour aborder l'étude des intégrales.

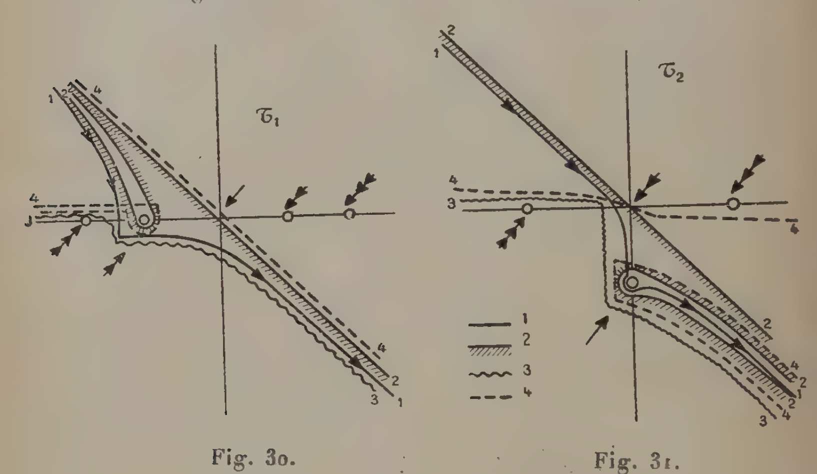


Fig. 30. Fig. 31.

Considérons d'abord le cas où $h\sqrt{\Delta}$ est si petit qu'il ne se produit pas de zéro au dénominateur sur notre feuillet de la surface de Riemann λ et que l'effet ne se fait encore pas sentir d'un zéro du dénominateur qui s'avancerait sur le feuillet inférieur vers le point $\lambda = k_2$, en première approximation du moins que seule nous étudions. En nous restreignant à la partie avec $\mathcal{H}_0^{(1)}(\lambda r)$, nous écrirons au lieu de (21) :

$$(72) \begin{cases} a)\ \Pi_2 = \frac{1}{2}\int_s 2\mathcal{H}_0^{(1)}(\lambda r)\left\{\frac{e^{-j\tau_2 z}}{j(\tau_1+\tau_2)}e^{j(\tau_2-\tau_1)h} \times \frac{e^{j\tau_1\zeta}-e^{-j\tau_1\zeta}}{1+c_r e^{-2j\tau_1 h}}\right\}\lambda d\lambda \\ b)\ \Pi_{1s} = \frac{1}{2}\int \mathcal{H}_0^{(1)}(\lambda r)\left\{\frac{(e^{j\tau_1\zeta}-e^{-j\tau_1\zeta})(e^{-j\tau_1 z}+c_r e^{j\tau_1(z-2h)})}{j\tau_1(1+c_r e^{-2j\tau_1 h})}\right\}\lambda d\lambda \\ c)\ \Pi_{1i} = \frac{1}{2}\int_s \mathcal{H}_0^{(1)}(\lambda r)\left\{\frac{(e^{j\tau_1 z}-e^{-j\tau_1 z})(e^{-j\tau_1\zeta}+c_r e^{j\tau_1(\zeta-2h)})}{j\tau_1(1+c_r e^{-2j\tau_1 h})}\right\}\lambda d\lambda. \end{cases}$$

Le chemin désigné par s sous le signe somme est l'un des chemins 2, 3 ou 4 discutés ci-dessus.

Comme nous avons supposé h si petit qu'il ne se produise pas de pôle, tous les quatre chemins sont équivalents puisque lors de la déformation de 1 à 4 aucun résidu ne vient se manifester.

Choisissons maintenant dans l'intégrale (72a) c'est-à-dire dans

l'espace supérieur, τ_2 comme variable d'intégration ; de même τ_1 dans (72b) et (72c). Comme (72c) résulte de (72b) en permutant z avec ζ, il suffira de borner l'étude à (72a) et (72b).

Choisissons donc d'abord le chemin 1 qui passe à distance finie de l'origine. Puis nous choisirons r assez grand pour remplacer $\mathcal{H}_0^{(1)}(\lambda r)$ par son expression asymptotique; mais rien ne s'oppose alors à ce qu'on ramène le chemin d'intégration par exemple dans la position 4. Nous avons ainsi démontré que le voisinage de $\lambda = 0$ pour grand r ne conduit pas à une erreur quand on remplace $\mathcal{H}_0^{(1)}(\lambda r)$ par son expression asymptotique. Nos intégrales prennent alors la forme suivante :

$$(73a)\quad \Pi_2 = \int_s \sqrt{2/\pi\lambda r}\, e^{-j\frac{\pi}{4}} e^{j\lambda r} \frac{e^{-j\tau_2 z}\, e^{j(\tau_2-\tau_1)h}(e^{j\tau_1\zeta} - e^{-j\tau_1\zeta})}{j(\tau_1+\tau_2)(1+c_r e^{-2j\tau_1 h})} \lambda d\lambda$$

$$(73b)\quad \Pi_{1s} = \frac{1}{2}\int_s \sqrt{2/\pi\lambda r}\, e^{-j\frac{\pi}{4}} e^{j\lambda r} \frac{(e^{j\tau_1\zeta} - e^{-j\tau_1\zeta})\,(e^{-j\tau_1 z} + c_r e^{j\tau_1(z+2h)})}{j\tau_1(1+c_r e^{-2j\tau_1 h})} \lambda d\lambda.$$

L'intégrale pour Π_{1i} se déduit de (73b) en substituant z à ζ.

Milieu supérieur. — a) Nous constatons d'abord que notre expression à intégrer possède un col sur lequel nous pouvons faire passer notre chemin. Considérons d'abord (73a). On a d'abord :

$$(74)\qquad -\lambda d\lambda = \tau_2 d\tau_2,$$

$$(75)\qquad \lambda = \sqrt{k_2^2 - \tau_2^2};$$

nous pouvons encore choisir le signe de façon à conserver nos représentations du plan τ_2 sur le plan λ. Nous avons alors, au lieu de (73a) :

$$(76)\quad \Pi_2 = \sqrt{\frac{2}{\pi r}}\, e^{-j\pi/4} \int_s e^{\left(j\sqrt{k_2^2-\tau_2^2}\,r - j\tau_2(z-h)\right)} \frac{\tau_2}{\tau_1+\tau_2} \frac{e^{-j\tau_2 h}(e^{j\tau_1\zeta} - e^{-j\tau_1\zeta})}{\sqrt[4]{k_2^2-\tau_2^2}\,(1+c_r e^{-2j\tau_1 h})} d\tau_2.$$

La racine quatrième au dénominateur est due à $1/\sqrt{\lambda}$ dans l'expression asymptotique et elle doit être choisie dans notre développement asymptotique de façon à être positive sur notre axe réel positif.

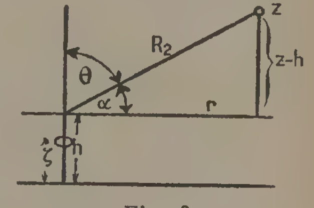


Fig. 32.

La quatrième racine a pour coupures de ramification les lignes déjà indiquées dans le plan τ_2 depuis $\tau_2 = \pm k_2$ à droite et à gauche vers l'infini.

Recherche des cols de l'expression à intégrer. — Considérons d'abord le cas où non seulement r mais aussi $(z - h)$ est un grand nombre de sorte que nous regarderons le facteur écrit sous forme exponentielle comme une fonction rapidement variable, l'autre comme une fonction variant

lentement. Par la suite nous incorporons le facteur τ_2 dans la fonction rapidement variable ; nous pourrons nous en dispenser cependant tant que le col que nous recherchons actuellement est suffisamment éloigné de l'origine du plan τ_2.

Ecrivons :

$$e^{j\sqrt{k_2^2-\tau_2^2}r-j\tau_2(z-h)}=e^{f(\tau_2)} \tag{77}$$

et recherchons les points où $f(\tau_2)$ possède un extremum de la partie réelle :

$$\frac{df(\tau_2)}{d\tau_2}=0=\frac{-j\tau_2 r}{\sqrt{k_2^2-\tau_2^2}}-j(z-h). \tag{78}$$

La seule solution utilisable de cette équation est, on le voit aisément :

$$\tau_{20}=-\frac{k_2(z-h)}{\sqrt{r^2+(z-h)^2}} \qquad (z>h) \tag{79}$$

où la racine au dénominateur possède une valeur réelle positive. On voit donc que tant que $z-h$ est assez grand ce point ne vient pas se confondre avec l'origine. Si on passe par contre à des valeurs plus petites de $(z-h)$ c'est-à-dire si on considère des points au voisinage immédiat de la surface de séparation $z=h$ on est obligé d'incorporer le facteur $\tau_2=e^{\log\tau_2}$ comme rapidement variable au facteur exponentiel puisque $\log\tau_2$ devient infini pour $\tau_2\to 0$. On a alors comme fonction exponentielle sous le signe somme :

$$e^{j\sqrt{k^2-\tau_2^2}r-j\tau_2(z-h)+\log\tau_2}=e^{\overline{f}(\tau_2)} \tag{80}$$

et obtient pour le col :

$$\frac{d\overline{f}(\tau_2)}{d\tau_2}=0=\frac{-j\tau_2 r}{\sqrt{k_2^2-\tau_2^2}}-j(z-h)+\frac{1}{\tau_2}. \tag{81}$$

Ceci conduirait à la solution d'une équation du 4[e] degré pour τ_{20} qui serait difficile à discuter. Or comme nous étudions ici de petites valeurs de $(z-h)$, plus précisément $z-h=0$ nous chassons cette grandeur de l'équation et nous obtenons une solution que nous désignons par $\overline{\tau}_{20}$:

$$\overline{\tau}_{20}^2=\frac{1\,(\underline{+})\sqrt{1-4k_2^2r^2}}{2r^2}. \tag{82}$$

Seul le signe négatif est à conserver ; lors de la solution il nous faut élever l'équation au carré ce qui amène une nouvelle solution ; ensuite nous avons à examiner quelle solution vérifie effectivement notre équation (81). Or celle-ci est seulement la solution (82) avec le

signe négatif. Comme on a supposé r grand, on peut exprimer cette racine en première approximation comme suit :

$$(83)\quad \begin{cases} \bar{\tau}_{20}^2 = \frac{1}{2r^2}\left(1 - 2jkr\sqrt{1 - \frac{1}{4k^2r^2}}\right) \\ \bar{\tau}_{20}^2 = \frac{1}{2r^2}\left(1 - 2jkr\left(1 - \frac{1}{8k^2r^2}\cdots\right)\right) = -\frac{jk_2}{r} + \frac{1}{2r^2} + \frac{j}{8k_2r^3}\cdots \end{cases}$$

Donc :

$$(84)\qquad \bar{\tau}_{20} = \pm e^{-j\frac{\pi}{4}}\sqrt{k_2/r}.$$

En revenant donc à (79) nous allons faire usage de notre hypothèse que (25) $\Delta = k_1^2 - k_2^2$ est une petite quantité devant k_1^2 et k_2^2, au moins dans le cas du guide atmosphérique où n'existent que de petites discontinuités en ε. Nous supposons à cet effet $(z - h)$ assez grand pour que le col τ_{20} soit suffisamment éloigné à gauche de l'origine et que le chemin d'intégration puisse être commodément conduit sur une courbe $\Im m(f(\tau_2)) =$ const. de façon à laisser le point $\tau_2 = -j\sqrt{\Delta}$ à gauche ; cela est nécessaire pour que l'image du chemin dans le plan λ laisse à gauche le point $\lambda = k_1$ et $\lambda = k_2$. Insistons sur ceci que nous ne sommes pas obligés de suivre précisément ce chemin, nous pouvons encore l'infléchir un peu sans commettre une erreur. Cherchons maintenant le chemin de la plus grande pente qui comme il a été dit, est défini par :

$$(85)\qquad \Im m(f(\tau_2)) = \Im m(f(\tau_{20})).$$

Nous développons $f(\tau_2)$ au point $\tau_2 = \tau_{20}$:

$$(86)\qquad f(\tau_2) = f(\tau_{20}) + \frac{f''(\tau_{20})}{2!}(\tau_2 - \tau_{20})^2.$$

Le terme en $\tau_2 - \tau_{20}$ s'élimine en raison de $\left(\frac{df}{d\tau_2}\right)_{\tau_2 = \tau_{20}} = 0$.

Il résulte alors de (85) et de (86) directement :

$$(87)\qquad \Im m\left(\frac{f''(\tau_{20})}{2!}(\tau_2 - \tau_{20})^2\right) = 0.$$

Nous avons donc besoin d'abord de $f''(\tau_{20})$. Il résulte par différentiation de (78) :

$$(88)\qquad \frac{d^2f(\tau_2)}{d\tau_2^2} = -\frac{jrk_2^2}{\sqrt{k_2^2 + \tau_2^2}^3};$$

Cherchons maintenant $f(\tau_{20})$ et $f''(\tau_{20})$ ($f'(\tau_{20}) = 0$). En portant (79) dans (86) il vient :

$$(89)\qquad f(\tau_{20}) = jk_2\sqrt{r^2 + (z - h)^2} = jk_2R_2$$

où R est la distance du point d'observation au point $r=0$, $z=h$; donc au point sur lequel l'émetteur se projette sur le plan de séparation $z=h$. Calculons encore $f''(\tau_{20})$. En portant (79) dans (88) pour τ_2, il vient :

$$(90) \qquad \left[\frac{d^2f(\tau_2)}{d\tau_2^2}\right] = -\frac{jk_2}{k_2^2 r^2}\sqrt{r^2+(z-h)^2}^3 = -\frac{jR_2^3}{k_2 r^2}.$$

En posant maintenant (fig. 32) :

$$(91) \qquad R_2 = \frac{r}{\sin\theta} = \frac{r}{\cos\alpha},$$

il vient :

$$(92) \qquad \left[\frac{d^2f(\tau_2)}{d\tau_2^2}\right]_{\tau_2=\tau_{20}} = -\frac{jr}{k_2}\frac{1}{\sin^3\theta} = -\frac{jr}{k_2\cos^3\alpha}.$$

Cette valeur est purement imaginaire. Si nous la portons dans (87), on a pour notre chemin d'intégration :

$$(93) \qquad \mathcal{R}(\tau_2-\tau_{20})^2 = 0$$

puisque $f''(\tau_{20})$ est purement imaginaire.

Les courbes sur lesquelles la partie réelle de cette expression

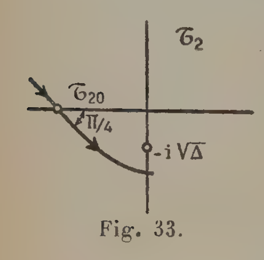
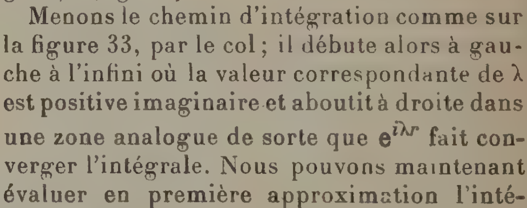


Fig. 33.


s'annule sont les portions de droite passant par le col qui coupent l'axe réel sous l'angle $\pi/4$ (fig. 33).

Menons le chemin d'intégration comme sur la figure 33, par le col ; il débute alors à gauche à l'infini où la valeur correspondante de λ est positive imaginaire et aboutit à droite dans une zone analogue de sorte que $e^{i\lambda r}$ fait converger l'intégrale. Nous pouvons maintenant évaluer en première approximation l'intégrale étendue au chemin passant par le col. On obtient avec (76) en vertu des développements indiqués :

$$(94) \qquad \Pi_2 = \sqrt{\frac{2}{\pi r}}\, e^{-j\pi/4}\int_s \frac{e^{f(\tau_{20})+\frac{f''(\tau_{20})}{2!}(\tau_2-\tau_{20})^2}}{(k_2^2-\tau_{20}^2)^{1/4}}\left\{\frac{\tau_{20}(e^{j\tau_1\zeta}-e^{-j\tau_1\zeta})}{j(\tau_1+\tau_{20})(1+c_r e^{-2j\tau_1 h})}\right\} d\tau_2$$

Or il faut choisir pour τ_1 qui est bien entendu une fonction de τ_2 en vertu de (15), une valeur qui corresponde à $\tau_2=\tau_{20}$.

Il vient donc avec (26) et (79) et compte tenu des figures 9 et 10 (choix du signe !) :

$$(95) \qquad (\tau_1)_{\tau_2=\tau_{20}} = -\left|\sqrt{\Delta+\tau_{20}^2}\right| = -\frac{1}{R_2}\left|\sqrt{\Delta R_2^2+k_2^2(z-h)^2}\right|.$$

Par suite :

$$(96) \begin{cases} \Pi_2 = \sqrt{2/\pi r}\, e^{-\frac{j\pi}{4}} e^{f(\tau_{20})} \\ \left\{ \frac{\tau_{20}}{j(\tau_1 + \tau_{20})} \cdot \frac{(e^{j\tau_1\zeta} - e^{-j\tau_1\zeta})}{\sqrt[4]{k_2^2 - \tau_{20}^2}(1 + c_r e^{-2j\tau_1 h})} \right\} \int_s e^{\frac{f''(\tau_{20})}{2!}(\tau_2 - \tau_{20})^2} d\tau_2 \end{cases}$$

En posant (97) $\tau_2 - \tau_{20} = s\sqrt{-j}$, on obtient pour l'intégrale :

$$(97) \qquad \int e^{\frac{f''(\tau_{20})}{2!}(\tau_2-\tau_{20})^2} d\tau_2 \sim \sqrt{-j} \int_{s=-\varepsilon}^{s=+\varepsilon} e^{-\frac{1}{2}\frac{r}{k_2 \cos^3 \alpha} s^2} ds.$$

Moyennant la substitution :

$$(98) \qquad s\sqrt{\frac{r}{2k_2 \cos^3 \alpha}} = w, \qquad ds = dw \,.\sqrt{\frac{2k_2 \cos^3 \alpha}{r}}$$

(97) devient :

$$(99) \qquad \sqrt{\frac{-jk_2 \cos^3 \alpha}{r}} \int_{-\varepsilon\sqrt{\frac{r}{2k_2 \cos^3 \alpha}}}^{\varepsilon\sqrt{\frac{r}{2k_2 \cos^3 \alpha}}} e^{-w^2} dw.$$

Comme nous supposons r grand, nous étendons l'intégration de $-\infty$ à $+\infty$ et obtenons :

$$(100) \quad \Pi = \frac{j2}{r}\sqrt{k_2 \cos^3 \alpha}\, \frac{e^{jk_2 R_2}}{\sqrt[4]{k_2^2 - \tau_{20}^2}}\, \frac{k_2(z-h)}{\sqrt{r^2 + (z-h)^2}} \left\{ \frac{e^{j\tau_1\zeta} - e^{-j\tau_1\zeta}}{j(\tau_1 + \tau_{20})(1 + c_r e^{-2j\tau_1 h})} \right\}_{\tau_2 = \tau_{20}}$$

Il vient, en portant encore dans la quatrième racine pour la valeur de (79) :

$$(101) \qquad \frac{z-h}{r} = \operatorname{tg} \alpha$$

et on obtient :

$$(102) \qquad \Pi_2 = \frac{2ie^{ik_2 R_2}}{R_2} \,. k_2 \sin \alpha \left\{ \frac{e^{j\tau_1\zeta} - e^{-j\tau_1\zeta}}{j(\tau_1 + \tau_2)(1 + c_r e^{-2j\tau_1 h})} \right\}_{\tau_2 = \tau_{20}}$$

Nous discuterons par la suite cette formule ; nous nous bornons pour le moment à remarquer ce qui suit. Nous avons à faire à une propagation suivant l'ordre de grandeur $1/R_2$. L'accolade exprime l'effet du diagramme vertical de l'émetteur que nous étudierons encore en détail. Le facteur sin α montre que pour r grand, le champ décroît quand l'altitude décroît ; on obtient ainsi la zone morte ou silencieuse connue que nous traiterons également en détail par la suite. Etudions d'abord les expressions mathématiques pour le champ

au voisinage de la surface de séparation du guide et du milieu supérieur. Nous avons déjà mis en évidence les cols (82) à (84) :

(84) $$\bar{\tau}_{20} = \pm e^{-\frac{j\pi}{4}} \sqrt{\frac{k_2}{r}}.$$

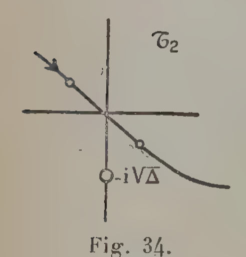


Fig. 34.

On a donc ici deux cols qui sont situés sur les bissectrices du système de coordonnées ; le facteur τ_2 annule l'expression sous le signe à l'origine et il nous faut passer par deux cols si nous voulons relier par le chemin d'intégration les deux régions de gauche et de droite (fig. 34). Nous recherchons de nouveau le chemin de la plus grande pente et développons l'exposant que nous mettons sous la forme suivante maintenant :

(103) $$\bar{f}(\tau_2) = \bar{f}(\bar{\tau}_{20}) + \frac{\bar{f}''(\bar{\tau}_{20})}{2!}(\tau - \tau_{20})^2 \ldots$$

avec :

(104) $$\bar{f}(\tau_2) = j\sqrt{k_2^2 - \tau_2^2}\,r + ln\tau_2$$

(105) $$\bar{f}'(\tau_2) = \frac{-j\tau_2 r}{\sqrt{k_2^2 - \tau_2^2}} + \frac{1}{\tau_2} \qquad (\text{pour } \tau_2 = \bar{\tau}_{20} : \bar{f}'(\bar{\tau}_{20}) = 0)$$

(106) $$\bar{f}''(\tau_2) = \frac{-jk_2^2 r}{\sqrt{k_2^2 - \tau_2^2}^3} - \frac{1}{\tau_2^2}.$$

En se limitant à des termes de premier ordre on a :

(107) $$\bar{f}(\bar{\tau}_{20}) = jk_2 r + \log\left(\pm e^{-j\pi/4}\sqrt{\frac{k_2}{r}}\right) + \ldots$$

(108) $$\bar{f}''(\bar{\tau}_{20}) = -\frac{2jr}{k_2} + \ldots\ldots$$

En recherchant encore les courbes à partie imaginaire constante dans l'exposant, on a de nouveau :

(109) $$\mathfrak{Im}\left(\frac{\bar{f}''}{2!}(\tau_{20})(\tau_2 - \bar{\tau}_{20})^2\right) = 0$$

et :

(110) $$\mathfrak{Re}(\tau_2 - \bar{\tau}_{20})^2 = 0,$$

c'est-à-dire que nous avons dans les deux cols des portions de droite, sous 45° ; on reliera donc (r grand !) les deux cols par de telles portions (fig. 34). Ce faisant, on laissera à droite le point $\tau_2 = -j\sqrt{\Delta}$ qui correspond à $\tau_1 = 0$ et $\lambda = k_1$.

Or une intégrale prise sur ce chemin correspondrait alors davantage au chemin d'intégration qui entoure, dans la figure 27, la coupure de ramification k_2, donc à une seule partie de notre intégrale. Il nous faut alors évaluer à part l'intégrale étendue à la seconde coupure k_1. Il convient de suivre ces portions de chemins sur les figures 26 à 31 pour l'intelligence du texte.

Pour y voir clair, nous allons procéder de la façon suivante. Nous allons d'abord étudier, en ce qui concerne le champ dans l'espace supérieur au voisinage de la surface de séparation, l'intégrale dans le plan τ_1, donc nous allons introduire τ_1 comme variable d'intégration. Avec les équations suivantes (111), (112) qui correspondent à (74), (75) :

(111) $\lambda = \sqrt{k_1^2 - \tau_1^2}$ (112) $-\lambda d\lambda = -\tau_1 d\tau_1$

(73*a*) se transforme dans la forme (113) équivalente à (76) :

$$(113) \quad \Pi_2 = \sqrt{\frac{2}{\pi r}}\, e^{-\frac{j\pi}{4}} \int_s e^{jr\sqrt{k_1^2-\tau_1^2}-j\tau_1 h} \left\{ \frac{e^{-j\tau_2(z-h)}(e^{j\tau_1\zeta} - e^{-j\tau_1\zeta})\tau_1}{j(\tau_1+\tau_2)\sqrt[4]{k_1^2-\tau_1^2}(1+c_r e^{-j2\tau_1 h})} \right\} d\tau_1$$

En procédant avec l'exposant :

$$(114) \quad f(\tau_1) = jr\sqrt{k_1^2 - \tau_1^2} - j\tau_1 h$$

comme il a été fait dans (77), (78), (79), on obtient un col au point :

$$(115) \quad \tau_{10} = -\frac{k_1 h}{\sqrt{r^2 + h^2}},$$

et un chemin d'intégration de plus grande pente qui passe sous 45° par ce point (fig. 35, analogue à 33). Tant que r n'est pas trop grand vis-à-vis de h, ce chemin passe à gauche du point $\tau_1 = -\sqrt{\Delta}$, embrasse donc le chemin total 1 de la figure 26 et est de l'ordre de grandeur $1/r$. Si cependant τ_{10} se déplace vers la droite en passant par le point $\tau_1 = -\sqrt{\Delta}$, l'intégrale sur ce chemin ne représente plus que l'intégrale prise sur la coupure autour de k_1 (fig. 27).

Fig. 35.

La limite entre ces domaines est le point $\tau_{10} = -\sqrt{\Delta}$ qui rend compte, nous le verrons par la suite, de l'apparition de la réflexion totale sur la frontière du guide. Il se passe donc tout d'abord ce qui suit (il s'agit toujours de la discussion du champ dans l'espace supérieur).

L'intégrale sur le chemin 1 de la figure 26 se calcule moyennant un seul col de manière asymptotique, tant que :

a) $\sqrt{\Delta}h$ n'est pas trop grand (pour qu'il n'y ait pas d'apparition de pôles) ;

b) r n'est pas trop grand pour $(z-h)$ fixe pour ne pas pénétrer dans le domaine de la réflexion totale (cf. discussion plus tard). Si r dépasse une certaine grandeur, cette intégrale de col se transforme en une intégrale qui représente :

1) seulement l'intégrale sur la coupure de ramification autour de k_1 lorsqu'on la calcule suivant la variable τ_1 ;

2) seulement l'intégrale sur la coupure autour de k_2 lorsqu'on l'évalue suivant la variable τ_2.

Mais on voit aussi de la même manière que ci-dessus : quand les cols se rapprochent de très près de l'origine des plans τ_1 ou τ_2, on ne peut plus regarder le facteur τ_1 ou τ_2 sous le signe somme comme lentement variable, au contraire il jouera un rôle beaucoup plus important que par exemple le facteur $e^{-j\tau_1 h}$ ou $e^{-j\tau_2(z-h)}$. Il faut donc faire passer ce facteur en τ_1 dans l'exposant sous la forme $\log \tau_1$.

Il nous faut par suite considérer dans ce cas les deux intégrales le long des coupures autour de k_1 et k_2 isolément.

Introduisons les notations suivantes :

(116) $(\Pi_2)_{S_1}=$ intégrale sur la coupure autour de k_1

(117) $(\Pi_2)_{S_2}=$ intégrale sur la coupure autour de k_2.

Nous étudierons donc $(\Pi_2)_{S_1}$ dans le plan τ_1 et $(\Pi_2)_{S_2}$ dans le plan τ_2 en faisant observer que le seul objet qui retient notre attention ici c'est le voisinage du plan de séparation à une distance r du point médian dans lequel le col a déjà glissé par-dessus les points $\tau_1=-\sqrt{\Delta}$, $\tau_2=-j\sqrt{\Delta}$.

Par conséquent :

$$(118)\quad (\Pi_2)_{S_1}=\sqrt{\frac{2}{\pi r}}\, e^{-j\frac{\pi}{4}}\int_{S_1}\tau_1 e^{j\sqrt{k_1^2-\tau_1^2}.r}\left\{\frac{e^{-j\tau_1 h-j\tau_2(z-h)}(e^{j\tau_1\zeta}-e^{-j\tau_1\zeta})}{j(\tau_1+\tau_2)\sqrt{k_1^2-\tau_1^2}(1+c_r e^{-2j\tau_1 h})}\right\}d\tau_1$$

$$(119)\quad (\Pi_2)_{S_2}=\sqrt{\frac{2}{\pi r}}\, e^{-j\frac{\pi}{4}}\int_{S_2}\tau_2 e^{j\sqrt{k_2^2-\tau_2^2}r}\left\{\frac{e^{-j\tau_1 h-j\tau_2(z-h)}(e^{j\tau_1\zeta}-e^{-j\tau_1\zeta})}{j(\tau_1+\tau_2)\sqrt[4]{k_2^2-\tau_2^2}(1+c_r e^{-2j\tau_1 h})}\right\}d_2.$$

De manière analogue à (80), (81), (82) qui contiennent l'étude de col de (118), on peut étudier l'intégrale (119) en échangeant simplement l'indice 2 dans τ_2, k_2 avec l'indice 1. On obtient alors pour les deux cols comme en (82) :

$$(120)\quad \bar{\tau}_{10}^2=\frac{1-\sqrt{1-4k_1^2r^2}}{2r^2}$$

et :

(121) $$\bar{\tau}_{10} = \pm e^{-j\frac{\pi}{4}} \sqrt{k_1/r} + \ldots$$

pour le chemin d'intégration dans le plan τ_1 (fig. 36).

Nous avons donc à choisir le chemin d'intégration tracé sur la figure 36 ; l'expression à intégrer possède un zéro au point $\tau_1 = 0$ dans l'espace supérieur, dû au facteur τ_1. Ce faisant on tient compte que la grandeur entre parenthèses dans (118) :

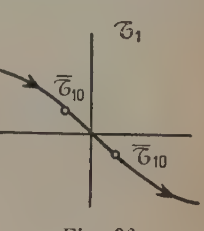


Fig. 36.

(122) $$\frac{e^{j\tau_1\zeta} - e^{-j\tau_1\zeta}}{1 + c_r e^{-2j\tau_1 h}} \to \frac{0}{0}$$

représente pour $\tau_1 \to 0$ ($c_r \to -1$ pour $\tau_1 \to 0$!) une valeur limite finie, donc une fonction lentement variable. Il nous faut donc évaluer $(\Pi_2)_{S1}$ et $(\Pi_2)_{S2}$ dans les deux plans τ_1, τ_2 respectivement puisque nous connaissons leurs cols.

Nous écrivons la partie rapidement variable avec l'indice général K où K = 1 ou 2 ; nous étudions :

(123) $$\int_{SK} e^{j\sqrt{k_K^2 - \tau_K^2}\, r} \tau_K d\tau_K = \underbrace{\mathfrak{J}_K^{(1)}}_{\text{à gauche}} + \underbrace{\mathfrak{J}_K^{(2)}}_{\text{à droite}}.$$

L'intégrale (123) donnerait zéro comme l'intégrale d'une fonction impaire. Mais il faut multiplier ensuite $\mathfrak{J}_K^{(1)}$ par la valeur de la fonction lentement variable au col de gauche et $\mathfrak{J}_K^{(2)}$ par la valeur de la fonction lentement variable au col de droite.

Cette intégrale se décompose en deux intégrales qui correspondent aux deux moitiés de chemin dans les deux quadrants en haut à gauche et en bas à droite. Il faut choisir le signe du radical dans l'exposant de manière à faire converger l'intégrale, donc de manière que la partie imaginaire du radical soit positive. On peut évaluer (122) sous deux formes : d'abord directement comme (cf. (74), (75)) :

(124) $$\underset{\text{à droite}}{\int_0^\infty} e^{j\sqrt{k_K^2 - \tau_K^2}\, r} \tau_K d\tau_K = -\int_{\lambda = k_K}^{j\infty} e^{j\lambda r} \lambda d\lambda = \mathfrak{J}_K^{(2)}.$$

Avec $d\lambda = j dt$ on tire de (124) :

(125) $$\int_{t=-jk_K}^{\infty} e^{-tr} t dt = -\frac{t}{r}\Big]_{-jk_K}^{\infty} - \int_{-jk_K}^{\infty} \frac{e^{-rt}}{r} dt.$$

Le second terme du second membre fournirait un terme de l'ordre $1/r^2$ et est par suite négligé ; on aura donc :

(126) $$\mathfrak{Z}_K^{(2)} = -\frac{jk_K}{r} e^{jk_K r}.$$

En procédant d'après la méthode du col, on obtient :

(127) $$\left\{\begin{aligned} \mathfrak{Z}_K^{(2)} &= \int_{\tau_K=\tau_{K0}-\varepsilon}^{\tau_K=\tau_{K0}+\varepsilon} \exp f(\tau_K) d\tau_K \\ &= \int_{\tau_{K0}-\varepsilon}^{\tau_{K0}+\varepsilon} \exp \left[f(\tau_{K0}) + \frac{1}{2!} f''(\tau_{K0})(\tau_K - \tau_{K0})^2\right] d\tau_K \end{aligned}\right.$$

Si on forme l'exposant dans ces équations avec K au lieu de 2 (de même que dans (105) à (106) en substituant τ_{K0} à τ_K on a :

(128) $$f(\tau_{K0}) = jk_K r + \log\left(\underset{(-)}{+} \sqrt{-j}\sqrt{k_K/r}\right) \text{ (}^1\text{)}$$

(129) $$f''(\tau_{K0}) = -\frac{jr}{k_K} - \frac{jr}{k_K} = -\frac{2jr}{k_K}$$

en nous bornant pour τ_{K0} aux termes du plus petit ordre en $1/r$. On obtient alors pour (127) :

(130) $$\left\{\begin{aligned} &\int_{\tau_{K0}-\varepsilon}^{\tau_{K0}+\varepsilon} \exp (f(\tau_K)) d\tau_K \\ &\qquad = \sqrt{-j}\sqrt{\frac{r}{k_K}} e^{jk_K r} \int_{\tau_{K0}-\varepsilon\sqrt{-j}}^{\tau_{K0}+\varepsilon\sqrt{-j}} e^{-j\frac{r}{k_K}(\tau_K-\tau_{K0})^2} d\tau_{K0}, \end{aligned}\right.$$

Avec la substitution :

(131) $$s\sqrt{\frac{r}{k_K}} = w, \qquad ds = \sqrt{\frac{k_K}{r}}\, dw \qquad r \to \infty.$$

on obtient pour :

(132) $$-j\sqrt{\frac{k_K}{r}} e^{jk_K r} \int_{s=-\varepsilon}^{s=+\varepsilon} e^{-\frac{r}{k_K}s^2} ds$$

(133) $$-j\frac{k_K}{r} e^{jk_K r} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-w^2} dw = -j\frac{k_K}{r} e^{-jk_K r}\sqrt{\pi}.$$

Nous avons donc obtenu, grâce à la méthode du col, le $\sqrt{\pi}$ de (126). Cela n'est pas aussi bizarre que cela paraît (cf. Sommerfeld [5], *Journal de Crelle*). Sommerfeld a discuté des cas analogues et montré que cela est lié au caractère de notre solution obtenue à titre d'appro-

(1) Le signe + devant le radical correspond à $\mathfrak{Z}_K^{(2)}$.
Le signe — devant le radical correspond à $\mathfrak{Z}_K^{(1)}$.

ximation, en particulier comme approximation asymptotique. Pour en savoir plus long il faudrait discuter l'intégrale en poussant l'approximation plus loin mais cela ne nous intéresse pas ici.

Revenons maintenant à (118) et (119) et multiplions le résultat de l'intégration de col par la valeur de la fonction lentement variable au col. Comme toutefois les cols sont proches des petites valeurs de τ_K, nous remplaçons ces fonctions lentement variables par les premiers termes de leurs développements pour $\tau_K = 0$.

Ce développement exige un calcul un peu fastidieux dont nous allons indiquer les résultats car il ne soulève pas de difficultés mathématiques. On l'obtient le plus rapidement en développant les divers facteurs au numérateur et au dénominateur (c_r, $e^{-2j\tau_1 h}$, $e^{j\tau_1\zeta} - e^{-j\tau_1\zeta}$, ...) chacun à part et en appliquant les règles classiques pour la multiplication et la division de séries, procédé qui est ici manifestement légitime.

On obtient dès lors :

$$(134) \qquad \frac{(e^{j\tau_1\zeta} - e^{-j\tau_1\zeta})e^{-j\tau_2 z + j(\tau_2 - \tau_1)h}}{j(\tau_1 + \tau_2)(1 + c_r e^{-2j\tau_1 h})\sqrt[4]{k_1^2 - \tau_1^2}} = \frac{-je^{-\sqrt{\Delta}(z-h)}}{\sqrt{k_1}} \frac{\zeta}{1 + h\sqrt{\Delta}} + \tau_1 c_1.$$

$$(135) \qquad \frac{(e^{j\tau_1\zeta} - e^{-j\tau_1\zeta})e^{-j\tau_2 z + j(\tau_2 - \tau_1)h}}{(\tau_1 + \tau_2)(1 + c_r e^{-2j\tau_1 h})\sqrt[4]{k_1^2 - \tau_1^2}} = \frac{2 \sin(\sqrt{\Delta}\zeta)}{\sqrt{k_2}\sqrt{\Delta}(1 + e^{2jh\sqrt{\Delta}})} + \tau_2 c_2$$

les facteurs c_1 et c_2 ne présentant pas d'intérêt pour le moment. Nous aurions à mettre ici $\bar{\tau}_{10}$ et $\bar{\tau}_{20}$ (grandeurs égales à $\sqrt{-j}\sqrt{k_{1,2}/r}$ comme nous le savons) à la place de τ_1 et τ_2. Or comme nous nous intéressons ici seulement à la première approximation nous négligeons dans (134) et (135) le deuxième terme du second membre par rapport aux premiers et nous voyons maintenant (cf. la note en bas de la page 696) que les deux intégrales se compensent en première approximation.

Comme les intégrales dans (123) ainsi qu'on le voit sur (126) et (133) ont l'ordre de grandeur $1/r$ et que nous avons devant le signe somme encore le facteur $1\sqrt{r}$, l'intégrale disparaît suivant l'ordre de grandeur $1/r^{3/2}$. Le premier terme différent de zéro a donc l'ordre de grandeur $1/r^2$. Notons que nous n'avons utilisé les fonctions de Hankel dans le noyau de nos intégrales que jusqu'à l'ordre $1/r^2$, l'ordre suivant serait $1/r^{3/2}$ déjà *comme facteur devant le signe somme*. Le premier ordre de grandeur dans lequel le champ ne disparaît pas est alors $1/r^2$. Pour éviter ces complications, étudions les champs dans le voisinage de la frontière du guide d'après une méthode due à Sommerfeld (1909) et qui nous fournira immédiatement le terme non nul en $1/r^2$. Nous intégrons à cet effet sur un

chemin qui correspond aux traits mixtes de la figure 5 et que nous allons tracer une fois de plus séparément (fig. 37).

Menons maintenant la coupure de ramification depuis le point $\lambda = k_1$ le long de l'axe réel vers k_2 et de là le long de la coupure axiale utilisée déjà à plusieurs reprises. Ce faisant nous balayons avec notre chemin d'intégration le quadrant supérieur où il peut y avoir des zéros du dénominateur puisque nous plaçons autrement notre coupure de branchement. Or ces racines ne nous intéressent pas ici. Car une racine pour $\lambda = \lambda_s$ avec partie imaginaire positive $\bar{\lambda}$ apporterait dans son résidu un facteur $e^{-\bar{\lambda} r}$ qui s'annule, pour r croissant, plus rapidement que toute puissance négative en r, donc ne nous intéresse pas en première approximation.

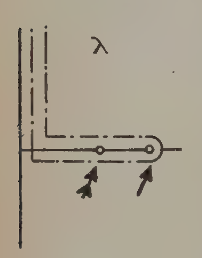


Fig. 37.

Un raisonnement analogue au précédent qui a fourni les racines réelles de l'expression à intégrer montrerait qu'une autre racine réelle sur le chemin d'intégration n'est possible que pour le même $h\sqrt{\Delta} = \pi/2$ fini. Pour $h\sqrt{\Delta}$ plus petit on peut faire le même raisonnement (analogue aux précédents). Nous évaluons l'intégrale dans le plan τ_1 ; là le chemin va ainsi que le montrent les figures 5 et 6 de $\tau_1 = -\infty$ au-dessus de la coupure passant de $\tau_1 = -\infty$ à l'infini réel négatif sur la droite, passe à gauche du point $\tau_1 = -k_1$, à droite des points $\tau_1 = 0$, $\tau_1 = -\sqrt{\Delta}$ va ensuite au-dessous de la coupure qui s'étend depuis $\tau_1 = +\sqrt{k_1}$ à l'infini réel positif, vers le même point.

On a dès lors :

$$(72a) \qquad \Pi_2 = \int_{\tau_1=-\infty}^{\tau_1=+\infty} \mathcal{H}_0^{(1)}(\lambda r) \left\{ \frac{e^{-j\tau_2 z} e^{j(\tau_2-\tau_1)h}(e^{j\tau_1\zeta} - e^{-j\tau_1\zeta})}{j(\tau_1+\tau_2)(1+c_r e^{-2j\tau_1 h})} \right\} \lambda d\lambda$$

Nous mettons cela sous la forme suivante :

$$(136) \qquad \Pi_2 = \int_{\tau_1=-\infty}^{\tau_1=+\infty} \mathcal{H}_0^{(1)}(\lambda r)\varphi(\tau_1, \tau_2)\lambda d\lambda.$$

Notons la présence du facteur λ qui fait que cette intégrale et une intégrale formée à partir de celle-ci par intégration par parties et qui contient $\mathcal{H}_1^{(1)}(\lambda r)$ restent finies et continues pour $\lambda = 0$ (Nous pourrions aussi éviter l'origine du plan λ en faisant passer à droite devant elle la coupure de branchement avec ses deux lèvres, mais ceci n'est pas utile). Nous allons maintenant faire usage avec Sommerfeld de la propriété suivante des fonctions de Hankel qui résulte de l'équation différentielle de Bessel :

$$(137) \qquad x\mathcal{H}_0^{(1)}(x) = -\frac{d}{dx}\left(x\frac{d\mathcal{H}_0^{(1)}}{dx}\right) = \frac{d}{dx}\left(x\mathcal{H}_1^{(1)}(x)\right).$$

Si donc on considère dans (136) $\lambda\mathcal{H}_0^{(1)}(\lambda r)$ et qu'on intègre par parties, on obtient :

$$(138) \left\{ \begin{aligned} \Pi_2 = \int_{\tau_1=-\infty}^{\tau_1=+\infty} \lambda\mathcal{H}_0^{(1)}(\lambda r)\varphi d\lambda = -\frac{1}{r}\lambda \frac{d\mathcal{H}_0^{(1)}(\lambda r)}{d(\lambda r)} \cdot \varphi \Big]_{\tau_1=-\infty}^{\tau_1=+\infty} \\ + \frac{1}{r}\int \frac{d\mathcal{H}_0^{(1)}(\lambda r)}{d(\lambda r)} \lambda \frac{d\varphi}{d\lambda} d\lambda. \end{aligned} \right.$$

Le premier terme du second membre est nul ; il s'annule aux limites exponentiellement en vertu du comportement asymptotique de la fonction d'Hankel, il est partout fini et continu sur le chemin entier. Il reste donc à évaluer la seconde partie du second membre de (138) :

$$(139) \qquad \Pi_2 = \frac{1}{r}\int_{\tau_1=-\infty}^{\tau_1=+\infty} \frac{d\mathcal{H}_0^{(1)}(\lambda r)}{d(\lambda r)} \frac{d\varphi}{d\tau_1} \frac{d\tau_1}{d\lambda} \lambda d\lambda.$$

Nous posons de nouveau pour $\dfrac{d\mathcal{H}_0^{(1)}(\lambda r)}{d(\lambda r)}$ l'expression asymptotique :

$$(140) \qquad \frac{d\mathcal{H}_0^{(1)}(\lambda r)}{d(\lambda r)} = -\mathcal{H}_1^{(1)}(\lambda r) \approx -\sqrt{2/\pi\lambda r}\, e^{j\frac{\pi}{4}} e^{j\lambda r}.$$

Si on considère encore de même qu'en (74) :

$$(141) \qquad \lambda d\lambda = -\tau_1 d\tau_1, \qquad \frac{d\tau_1}{d\lambda} = -\lambda/\tau_1,$$

on a :

$$(142) \qquad \Pi_1 = +\frac{1}{r}\sqrt{\frac{2}{\pi r}}\, e^{j\frac{\pi}{4}} \int_{\tau_1=-\infty}^{\tau_1=+\infty} e^{j\lambda r}\sqrt{\lambda}\, \frac{\lambda}{\tau_1} \cdot \frac{d\varphi}{d\tau_1} d\lambda.$$

Nous faisons avec Sommerfeld la substitution :

$$(143) \qquad t = \lambda - k_1, \qquad dt = d\lambda,$$

on a alors :

$$(143a) \qquad \tau_1 = -j\sqrt{t}\sqrt{\lambda + k_1} = -j\sqrt{t}\sqrt{t + 2k_1}$$

et l'intégrale (142) prend la forme :

$$(144) \qquad \Pi_2 = \frac{1}{r}\sqrt{\frac{2}{\pi r}}\, e^{j\frac{\pi}{4}} e^{jk_1 r} \int_{\tau_1=-\infty}^{\tau_1=+\infty} e^{itr} \frac{f(t)}{\sqrt{t}} dt$$

où :

$$(145) \qquad f(t) = \frac{j\lambda\sqrt{\lambda}}{\sqrt{\lambda + k_1}} \frac{d\varphi}{d\tau_1}.$$

On a, d'après Sommerfeld ou d'après Dœtsch (voir *Les méthodes asymptotiques abéliennes* qui contiennent, à titre de cas particulier, ce qu'on appelle le « lemme de Watson »).

$$(146) \qquad \lim_{r \to \infty} \int_{t=0}^{\infty} e^{jtr} \frac{f(t)}{\sqrt{t}} dt = \frac{f(0)}{\sqrt{r}} e^{j\pi/4} \sqrt{\pi}.$$

On a donc :

$$(147) \qquad \Pi_2 = (j/r^2) e^{jk_1 r} \sqrt{2} f(0).$$

Comme pour $t = 0$, $\lambda = k_1$, on a :

$$(148) \qquad \Pi_2 = -\frac{k_1}{r_2} e^{jk_1 r} \left[\frac{d\varphi}{d\tau_1}\right]_{\tau_1 = 0}.$$

La grandeur $d\varphi/d\tau_1$ est donnée par la constante c_1 non explicitement donnée par (134) qui résulte du développement de φ pour $\tau_1 = 0$ comme il a été indiqué à cet endroit. En faisant ce calcul fastidieux on obtient pour le milieu supérieur sur la surface de séparation :

$$(149) \qquad \left[\frac{d\varphi}{d\tau_1}\right]_{\tau_1 = 0} = 0.$$

Dans le domaine au-dessus de la surface de séparation on a donc un champ qui décroît plus rapidement que $1/r^2$ le long de l'axe horizontal. Si on vient donc de z très grand, on rencontre un champ de la forme $\sim (e^{jk_2 R_2}/R_2)(z - h)$ qui s'annule également pour z petit. On a donc au-dessus de la surface de séparation, à des distances grandes de l'émetteur, la zone silencieuse dont il sera encore question par la suite.

β) *Le champ dans le guide peu élevé.* — Nous passons maintenant au champ dans l'espace inférieur, donc au champ régnant dans le guide proprement dit qui d'après nos conditions aux limites (96) se rattache de manière continue (avec ses dérivées continues) au champ discuté jusqu'à présent. Ce faisant nous supposerons le guide si peu élevé qu'il n'y ait pas encore d'apparition de pôles sur l'axe réel du feuillet supérieur de la surface λ de Riemann. Nous avons maintenant à étudier les intégrales (21*b*) et (21*c*) qui se déduisent l'une de l'autre en permutant z et ζ. En remplaçant de nouveau la fonction de Bessel par les deux fonctions de Hankel et en procédant, comme précédemment, aux déformations de chemin d'intégration, on aura successivement :

$$(72b) \qquad \Pi_{1s} = \frac{1}{2} \int_s \mathcal{H}_0^{(1)}(\lambda r) \frac{(e^{j\tau_1\zeta} - e^{-j\tau_1\zeta})(e^{-j\tau_1 z} + c_r e^{j\tau_1(z-2h)})}{j\tau_1(1 + c_r e^{-2j\tau_1 h})} \lambda d\lambda,$$

Nous traitons cette intégrale d'après la méthode de Sommerfeld ; en posant ici de même qu'en (136) :

$$(151) \qquad \Pi_{1s} = \int_{\tau_1 = -\infty}^{+\infty} \mathcal{H}_0^{(1)}(\lambda r) \varphi_1(\tau_1, \tau_2) \lambda d\lambda$$

avec :

(152) $$\varphi_1 = \frac{1}{2}\frac{(e^{j\tau_1\zeta} - e^{-j\tau_1\zeta})(e^{-j\tau_1 z} + c_r e^{+j\tau_1(z-2h)})}{j\tau_1(1 + c_r e^{-2j\tau_1 h})}$$

on obtient, en vertu de (137), immédiatement par intégration par parties et par annulation du terme précédent l'intégrale comme dans (139) :

(153) $$\Pi_{1s} = \frac{1}{r}\int_{\tau_1=-\infty}^{+\infty} \frac{d\mathcal{H}_0^{(1)}(\lambda r)}{d(\lambda r)}\frac{d\varphi_1}{d\tau_1}\frac{d\tau_1}{d\lambda}\lambda d\lambda.$$

Par la substitution (143) et par le remplacement de $-\mathcal{H}_1^{(1)}(\lambda r)$ par l'expression asymptotique on a de même qu'en (144) :

(154) $$\Pi_{1s} = \frac{1}{r}\sqrt{\frac{2}{\pi r}}\, e^{j\pi/4} e^{jk_1 r}\int_{\tau_1=-\infty}^{+\infty} e^{itr}\frac{f_1(t)}{\sqrt{t}}\, dt$$

avec :

(155) $$f_1(t) = \frac{j\sqrt{\lambda}}{\sqrt{\lambda + k_1}}\, d\varphi_1/d\tau_1$$

et de même, par un calcul analogue à (148) :

(156) $$\Pi_{1s} = -\frac{k_1}{v_2}\, e^{jk_1 r}\left[\frac{d\varphi_1}{d\tau_1}\right]_{\tau_1=0}.$$

En développant φ_1 de la même manière que φ en vue d'obtenir $[d\varphi_1/d\tau_1]_{\tau_1=0}$ ce que nous omettons ici, faute de place, on aura :

(157) $$[d\varphi_1/d\tau_1]_{\tau_1=0} = 0,$$

c'est-à-dire que pour le guide bas le champ s'annule suivant l'ordre de grandeur $1/r^2$. Nous sommes donc amenés à rechercher l'approximation suivante. Ce faisant on peut avancer d'une étape à partir de (138) moyennant une intégration par parties en se servant de relations appropriées pour la fonction $\mathcal{H}_1^{(1)}(\lambda r)$. Un calcul trop long pour être reproduit ici montre que le champ devient proportionnel à $1/r^3$ et décroît suivant exp $(-\sqrt{\Delta}(z-h))$ à partir de la frontière supérieure du guide :

(157a) $$\Pi_2 \approx \frac{e^{-\sqrt{\Delta}(z-h)}}{r^3}.$$

b) Si l'on recherche quel champ existerait en l'absence de la discontinuité en ε, on obtiendrait ce qui suit en reflétant l'émetteur avec le signe négatif sur le sol infiniment conducteur (fig. 38). Etudions l'allure du champ en fonction de r pour z fixe. Sur le sol le champ

est bien entendu nul. La différence des deux rayonnements de l'émetteur et de son image donne :

$$\frac{e^{jk_1\sqrt{r^2+(z-\zeta)^2}}}{\sqrt{r^2+(z-\zeta)^2}} - \frac{e^{jk_1\sqrt{r^2+(z+\zeta)^2}}}{\sqrt{r^2+(z+\zeta)^2}} = \Pi_1 \tag{158}$$

en développant les racines pour r grand et z fixe :

$$\Pi \approx -2jk_1 \frac{e^{jkr}}{r^2} z\zeta, \tag{159}$$

c'est-à-dire qu'il reste dans le champ l'ordre de grandeur $1/r^2$; le guide trop peu élevé n'est donc pas siège de champ.

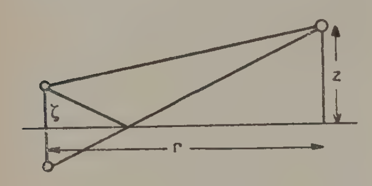


Fig. 38.



Fig. 38*a*.

B.I.*c*.3) *Le cas du guide élevé. Les pôles et leurs résidus.* — Les raisonnements précédents valent pour le cas où le guide est si bas que l'expression sous le signe somme ne possède pas de pôles sur le feuillet supérieur du plan entaillé d'après les figures 26, 27, 28, 29.

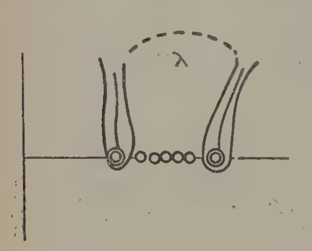


Fig. 39.

Si maintenant ω, h, $\Delta\varepsilon$ deviennent si grands que :

$$\sqrt{\bar{\Delta}}h = \omega\sqrt{\varepsilon_0\mu_0\mu\Delta\varepsilon}\,h \geqslant \frac{\pi}{2} \tag{53}$$

des pôles font leur apparition. Nous pourrions déformer alors le chemin d'intégration d'après les figures 27 et 29 respectivement (fig. 39). Les pôles situés, dans le plan λ, sur le segment compris entre $\lambda = k_1$ et $\lambda = k_2$ sont balayés par le chemin d'intégration, nous avons donc à évaluer les intégrales sur les deux coupures de branchement ainsi que la somme des residus.

Nous avons vu dans (63) et (64) que pour $2\sqrt{\bar{\Delta}}h$ compris entre o et π il n'y a pas de pôles situés entre $\lambda = k_2$ et $\lambda = k_1$:

$2\sqrt{\bar{\Delta}}h$ entre o et π il n'y a pas de pôle entre k_2 et k_1.

$2\sqrt{\bar{\Delta}}h$ entre π et 3π il y a un pôle entre k_2 et k_1.

$2\sqrt{\Delta h}$ entre 3π et 5π il y a deux pôles entre k_2 et k_1.
$2\sqrt{\Delta h}$ entre 5π et 7π il y a trois pôles entre k_2 et k_1.
. . . .
$2\sqrt{\Delta h}$ entre $(2n-1)\pi$ et $(2n+1)\pi$ il y a n pôles entre k_2 et k_1.

Nous avons donc à trouver d'abord les résidus de nos expressions à intégrer. Nous avons, en récrivant nos intégrales :

(136) $$\Pi_2 = \int_s \mathcal{H}_0^{(1)}(\lambda r)\lambda\varphi_2(\tau_1, \tau_2)d\lambda.$$

(151) $$\Pi_1 = \int_s \mathcal{H}_0^{(1)}(\lambda r)\lambda\varphi_1(\tau_1, \tau_2)d\lambda$$

en écrivant φ_2 et φ_1 sous forme de fractions :

(160) $$\varphi_2 = Z_2/N_2 \quad ; \quad (161) \quad \varphi_1 = Z_1/N_1.$$

Les pôles sont alors les zéros de la fonction au dénominateur $N_{1,2}$ qui sont les mêmes dans les deux intégrales. En désignant par λ_s le $s^{\text{ième}}$ pôle, on a pour le résidu R_s :

(162) $$R_s = Z_2(\lambda_s)\Big/\left[\frac{dN_2}{d\lambda}\right]_{\lambda=\lambda_s} \quad \text{ou} \quad (163) \quad Z_1(\lambda_s)\Big/\left[\frac{dN_1}{d\lambda}\right]_{\lambda=\lambda_s}$$

On a alors pour les contributions dues aux divers pôles :

(164) Contributions des pôles dans $\Pi_2 = 2\pi j\Sigma_s R_{s2}$.

(165) Contributions des pôles dans $\Pi_1 = 2\pi j\Sigma_s R_{s1}$.

Ce faisant nous supposons que ces pôles sont des pôles de premier ordre, ce qui se trouve démontré par le fait qu'en vertu de notre raisonnement les zéros sont simples. Il nous faut donc former le dénominateur de (162), (163), c'est-à-dire :

(166) $$\frac{d}{d\lambda}\left(1 + c_r e^{-2j\tau_1 h}\right) = c_r\frac{d}{d\lambda}e^{-2j\tau_1 h} + e^{-2j\tau_1 h}\frac{d}{d\lambda}c_r$$

et ce aux points λ_s qui sont des pôles. La contribution des pôles s'écrit donc en désignant les intégrales par l'indice i ($i = 1, 2$) et en appelant la contribution du pôle $P_i^{(n)}$ où l'indice inférieur dénote les deux intégrales 1, 2 et l'indice supérieur le nombre n des pôles :

(167) $$P_i^{(n)} = 2\pi j\sum_{s=1}^{n}\mathcal{H}_0^{(1)}(\lambda_s r)\lambda_s Z_i(\lambda_s)\Big/\left[\frac{dN_i}{d\lambda_s}\right]_{\lambda=\lambda_s}$$

Nous remplaçons $\mathcal{H}_0^1(\lambda_s r)$ de nouveau par l'expression asymptotique. La grandeur Z renferme la variation de nos intégrales en fonction de z

qui est différente pour les deux intégrales. Aussi allons-nous les écrire séparément :

(168)
$$\left\{\begin{aligned} P_2^{(n)} = 2\pi\sqrt{\frac{2}{\pi r}}\, e^{-j\frac{\pi}{4}} \sum_{s=1}^{n} \frac{e^{j\lambda_s r}}{\sqrt{\lambda_s}} \frac{2e^{-(\tau_2)_{\lambda=\lambda_s}(z-h)}}{(\tau_1+\tau_2)_{\lambda=\lambda_s}} \cdot \\ \left\{ \frac{e^{-j\tau_1 h}(e^{+j\tau_1\zeta} - e^{-j\tau_1\zeta})}{\frac{d}{d\lambda}(1 + c_r e^{-2j\tau_1 h})} \right\}_{\lambda=\lambda_s} \end{aligned}\right.$$

(169)
$$\left\{\begin{aligned} P_{1s}^{(n)} = 2\pi\sqrt{\frac{2}{\pi r}}\, e^{-j\frac{\pi}{4}} \sum_{s=1}^{n} \frac{e^{j\lambda_s r}\lambda_s}{\sqrt{\lambda_s}(\tau_1)_{\lambda=\lambda_s}} \cdot \\ \left\{ \frac{(e^{j\tau_1\zeta} - e^{-j\tau_1\zeta})(e^{-j\tau_1 z} + c_r e^{j\tau_1(z-2h)})}{\frac{d}{d\lambda}(1 + c_r e^{-2j\tau_1 h})} \right\}_{\lambda=\lambda_s} \end{aligned}\right.$$

(170)
$$\left\{\begin{aligned} P_{1i}^{(n)} = 2\pi\sqrt{\frac{2}{\pi r}}\, e^{-j\frac{\pi}{4}} \sum_{s=1}^{n} \frac{e^{j\lambda_s r}\lambda_s}{\sqrt{\lambda_s}(\tau_1)_{\lambda=\lambda_s}} \cdot \\ \left\{ \frac{(e^{j\tau_1 z} - e^{-j\tau_1 z})(e^{-j\tau_1\zeta} + c_r e^{j\tau_1(\zeta-2h)})}{\frac{d}{d\lambda}(1 + c_r e^{-2j\tau_1 h})} \right\}_{\lambda=\lambda_s} \end{aligned}\right.$$

Ces résidus jouissent toutefois d'une propriété qui nous amène à appliquer une autre méthode. Ils seraient en effet singuliers pour $r = 0$ et pour tous les z, ce qui contredirait notre hypothèse d'une source ponctuelle. Ces termes ne doivent par conséquent figurer dans la solution qu'asymptotiquement : il en est ainsi si au lieu de faire passer le chemin par les pôles, nous le faisons passer au-dessous des pôles. Il se produit alors pour r grand des cols au-dessous des pôles, de manière tout à fait analogue à ce qui se passe dans l'exemple du pôle, dans la théorie de l'onde de surface. Ces cols donnent lieu pour r grand aux expressions asymptotiques des résidus et deviennent sans effet pour r petit ([6], p. 175).

Comme nous l'avons vu ci-dessus, les racines réelles sont comprises entre $\tau_1 = -\sqrt{\Delta}$ et $\tau_1 = 0$ sur le feuillet supérieur ; elles viennent quand $h\sqrt{\Delta}$ augmente, du feuillet inférieur de la surface λ, en particulier du quadrant supérieur. Avant qu'un pôle fasse son apparition sur le plan supérieur, il s'annoncera déjà auparavant par $e^{-\delta r}$, ce qui disparaît cependant asymptotiquement plus rapidement que toute puissance et peut par suite être négligé.

Notons que :

(171) $\quad k_2 \leqslant \lambda_s < k_1, \qquad \tau_1 = -|\tau_1|, \qquad \tau_2 = -j\,|\tau_2|$

ce qui résulte de manière univoque de nos représentations conformes du plan λ sur les plans $\tau_{1,2}$. Ce sont des ondes qui décroissent

suivant $1/\sqrt{r}$, donc des ondes cylindriques dont l'amplitude décroît dans le milieu supérieur suivant $e^{-|\tau_2|(z-h)}$, c'est-à-dire exponentiellement à partir de la surface de séparation. Ceci doit être attribué à l'apparition de la réflexion totale dans le guide et sera discuté à part dans la partie physique.

Dans l'intérieur du guide on établit la variation avec z de la manière suivante :

$$P_{1i}^{(n)} = 0 \quad \text{pour} \quad z = 0. \tag{172}$$

en vertu du facteur $e^{+j\tau_1 z} - e^{-j\tau_1 z}$. C'est-à-dire que l'amplitude croît suivant une loi en sinus depuis $z = 0$. Ce facteur est valable de $z = 0$ à $z = \zeta$, τ_1 étant négatif et réel ; si ζ est suffisamment grand il peut exister plusieurs zéros, c'est-à-dire l'intensité est dans le front de l'onde une fonction sinusoïdale de la hauteur.

(173) $P_{1s}^{[n]}$ peut s'annuler quand $e^{+i\tau_1\zeta} - e^{-i\tau_1\zeta} = 0$, c'est-à-dire $|\tau_1\zeta| = m\pi$. (174) $(m = 1, 2\ldots)$. Or comme $|\tau_1| \leqslant \sqrt{\Delta}$, $\zeta < h$ dans ce domaine, ce phénomène ne se produit que lorsqu'il y a au moins une onde pour laquelle dans l'espace $\zeta < z < h$ le champ ne s'annule pas. Il en résulte qu'il n'existe pas d'espace exempt de champ puisque les divers résidus ne se laissent pas séparer les uns des autres. Considérons maintenant le dénominateur :

$$\frac{d}{d\lambda}\left(1 + c_r e^{-2j\tau_1 h}\right) = \varpi_n. \tag{174}$$

On peut écrire en tenant compte des signes de τ_1 et τ_2 valables dans notre domaine :

$$(175) \left\{ \begin{aligned} \varpi_n = {} & \frac{-\left|\sqrt{\lambda_s^2 - k_1^2}\right| + j\left|\sqrt{\lambda_s^2 - k_1^2}\right|(-2jh\lambda_s)}{-\sqrt{\lambda_s^2 - k_1^2} - j\sqrt{\lambda_s^2 - k_1^2}\sqrt{\lambda_s^2 - k_2^2}}\, e^{2j\left|\sqrt{\lambda_s^2 - k_1^2}\right|_s} \\ & + \frac{e^{2j\left|\sqrt{\lambda^2 - k_1^2}\right|h} \cdot 2\lambda_s\left(2\lambda_s^2 - (k_1^2 + k_2^2)\right)}{\left|\sqrt{(\lambda_s^2 - k_1^2)(\lambda_s^2 - k_2^2)}\right| \cdot \left[2\lambda_s^2 - (k_1^2 + k_2^2) + 2j\left|\sqrt{(\lambda_s^2 - k_1^2)(\lambda_s^2 - k_2^2)}\right|\right]} \end{aligned} \right.$$

Comme λ_s est situé entre k_2 et k_1 en faisant tendre $\underset{\lambda \to k_1}{k_2 \to k_1}$ le premier terme devient infini comme $\left|\frac{1}{\sqrt{\lambda_s - k_1}}\right|$.

Le second terme devient également infini quand on fait tendre λ vers k_1 ou k_2, puis k_1 vers k_2. Si on pose $\lambda = (k_1 + k_2)/2$ et on fait tendre $k_1 \to k_2$, ce second terme devient fini et différent de zéro ; alors le premier terme devient infini seul ! En d'autres termes quand le saut en ε s'annule, les résidus s'annulent.

Notons encore ce qui suit. On peut mettre ϖ_n aussi sous la forme :

$$\varpi_n = a_n h + b_n. \tag{176}$$

Comme nous savons en vertu de (63) et (64) que le nombre de pôles est proportionnel à la grandeur h, on voit qu'on aura lors de la sommation au dénominateur, un nombre qui croît avec le nombre des termes sommés, tandis que les autres termes gardent leur ordre de grandeur, de sorte que quand h augmente et que le nombre de résidus croît (c'est-à-dire quand la longueur d'onde diminue), la contribution de ces ondes cylindriques reste au-dessous d'une limite fixe.

En plus de ces résidus, il reste encore à traiter la contribution de deux intégrales dues aux coupures de ramification dont la première (autour de k_1) sera étudiée utilement dans le plan τ_1, la seconde dans le plan τ_2. Nous nous servirons, ce faisant, du chemin 2 ou du chemin 4 (fig. 27, 29, 30, 31).

Or, une étude analogue à la précédente indiquerait pour les deux chemins d'intégration *séparés* [1] que ces intégrales sont d'un plus grand ordre en $1/r$ que les ondes cylindriques et pour cette raison ne nous intéressent pas, sauf dans le cas de grand angle d'élévation qui de même que (77 *bis*), (162) fournit l'ordre de grandeur $1/R_2$.

4) *La structure fine dans le domaine de transition.* — Nous avons trouvé diverses lois de propagation suivant la hauteur du guide, la distance et les angles d'élévation qui se ramènent aux formes suivantes :

En haut : $(1/R_2)f(\theta)$ où θ est la distance polaire :

$$\frac{1}{r^3}\,e^{-\sqrt{\Delta}(z-h)}, \qquad \frac{1}{\sqrt{r}}\,e^{-\sqrt{\Delta}(z-h)}.$$

En bas :

$$\frac{1}{r^3}, \qquad \frac{1}{\sqrt{r}}.$$

Bien entendu, on a, dans la zone autour de l'émetteur, la loi de propagation en $1/R$ jusqu'aux points où ces lois sont valables, R étant la distance émetteur-récepteur.

Etudions de plus près ces conditions. Si nous considérons l'expression à intégrer dans (72), le facteur au dénominateur commun à toutes les trois intégrales :

$$\mathfrak{N} = 1 + c_r e^{-2j\tau_1 h} \tag{177}$$

suggère un développement sous la forme :

$$\frac{1}{1 + c_r e^{-2j\tau_1 h}} = \sum_{v=0}^{\infty} (-)^v (c_r e^{-2j\tau_1 h})^v. \tag{178}$$

(1) Nous avons étudié ci-dessus le chemin total dans une seule intégrale. Maintenant nous avons fait passer le chemin sur les résidus et l'avons divisé en deux parties. Chaque intégrale devrait être étudiée à part par la méthode du col, mais cela ne nous intéresse pas ici.

Cette série converge tant que :

(179) $$| c_r e^{-2j\tau_1 h} | < 1.$$

Etudions donc notre domaine d'intégration ainsi que les chemins où cette condition est vérifiée. On a d'abord, et cela résulte de nos considérations lors de la solution de l'équation pour les résidus :

(180) $$| c_r | < 1$$

si λ va de $+\infty$ à k_1 sur l'axe réel ou un peu au-dessus de celui-ci dans le domaine jusqu'à la coupure hyperbolique (on voit sur la figure 20, en effet, que c_r est situé à l'intérieur du cercle unité).

On sait que τ_1 se déplace alors dans le demi-plan inférieur du plan τ_1 (fig. (12), (15) domaine hachuré horizontalement et obliquement).

Pour $\lambda = k_1$, $\tau_1 = 0$, on a $c_r e^{-2j\tau_1 h} = -1$ en ce point la fonction $\mathfrak{N}(\tau_1)$ possède une singularité (c'est le point où le numérateur de l'expression à intégrer s'annule également). Là notre développement (178) n'est plus utilisable. Si maintenant λ va de $\lambda = k_1$ jusqu'à $\lambda = k_2$ sur l'axe réel, τ_1 parcourt (comme nous l'avons vu (fig. 24)) l'axe réel négatif jusqu'à $-\sqrt{\Delta}$ et c_r ainsi que $e^{-2j\tau_1 h}$ décrivant le cercle unité. Si λ continue à décrire la coupure axiale, c'est-à-dire s'il va sur l'axe reel jusqu'à $\lambda = 0$ et de là vers le haut le long de l'axe imaginaire, τ_1 parcourt l'axe reel négatif vers l'infini et c_r va de $+1$ jusqu'à o sur l'axe réel positif (fig. 24).

$e^{-2j\tau_1 h}$ continue à parcourir le cercle unité.

Si au lieu de faire passer λ par le point $\lambda = k_1$ on fait passer le chemin d'intégration au-dessous (fig. 40), c_r reste dans le domaine à hachures obliques, donc dans le cercle unite comme on le voit sur la correspondance des domaines à hachures différentes (fig. 11, 20), τ_1 reste dans le domaine à hachures obliques avec la partie imaginaire $\leqslant 0$, c'est-à-dire que $e^{-2j\tau_1 h} \leqslant 1$.

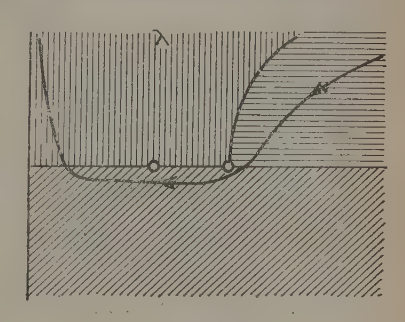


Fig. 40.

Tant que τ_1 va vers le haut le long de l'axe imaginaire positif, on a $| c_r | = 1$. Si l'on fait passer la coupure de branchement et le chemin d'intégration dans le plan λ de l'axe imaginaire positif un peu vers la droite, par exemple, jusqu'à la coupure hyperbolique passant par k_2, on voit sur les figures (27) et (14) si on considère les

limites du domaine à hachures obliques que c_r tend vers zéro à l'intérieur du cercle unité. Or il résulte des figures 15 et 16 que τ_1 y possède une partie imaginaire positive, donc $| e^{-2j\tau_1 h} | > 1$. On voit donc qu'il existe une courbe limite qui est située dans le plan λ dans le domaine au-dessus de l'axe réel qui est à hachures obliques sur la figure 14 où $| c_r e^{-2j\tau_1 h} | = 1$. Cette courbe limite passe par le point $\lambda = k_2$, $\tau_1 = -\sqrt{\Delta}$, prolonge dans le plan τ_1 le segment de l'axe réel négatif compris entre o et $-\sqrt{\Delta}$, mais doit s'éloigner vers le haut de l'axe réel négatif τ_1, car on a là $| c_r | < 1$, $| c_r | \rightarrow 0$ quand $\tau_1 \rightarrow -\infty$. Si on dessine de nouveau le plan (fig. 41) on peut choisir le chemin en sorte que le long de tout le chemin la série (178)

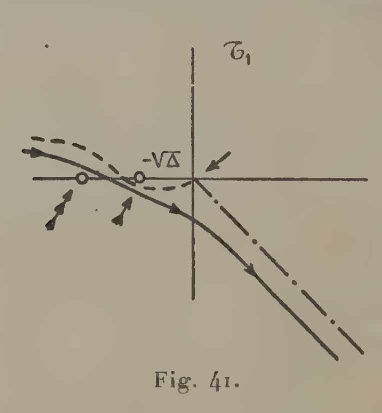


Fig. 41.

converge. Nous avons marqué d'une ligne en pointillé (en haut à gauche) que nous ne devons pas faire passer le chemin d'intégration trop loin vers le haut ; comme nous nous bornons de toute façon au domaine au-dessous de la droite inclinée sous 45° dans le demi-plan de droite, il n'est pas nécessaire d'étudier la limite proprement dite de notre développement qui est situé de l'autre côté. Il est essentiel que la limite sur l'axe réel passe entre $\tau_1 = -\sqrt{\Delta}$ et $\tau_1 = 0$. C'est sur ce segment que sont situés les pôles éventuels où notre fonction $1/\overline{N}$ est singulière et par conséquent tout procédé de sommation (par exemple suivant les moyennes arithmétiques ou d'après Borel) est voué à l'échec. Si donc nous procédons, dans l'expression à intégrer, à ce développement, il nous faut éviter de faire passer le chemin d'intégration par ce segment critique de l'axe réel.

APPENDICE II

Remarquons encore ceci. Nous allons nous borner pour ce raisonnement à l'intérieur du guide, donc aux intégrales (72b) et (72c) ; il suffira d'étudier l'intégrale b :

$$\Pi_{1s} = \frac{1}{2}\int_s \mathcal{H}_0^{(1)}(\lambda r)\frac{(e^{j\tau_1\zeta} - e^{-j\tau_1\zeta})(e^{-j\tau_1 z} + c_r e^{j\tau_1(z-2h)})}{j\tau_1(1 + c_r e^{-2j\tau_1 h})}\lambda d\lambda. \tag{72b}$$

$$\left\{\begin{aligned} \Pi_{1s} &= \frac{1}{2}\int_s \mathcal{H}_0^{(1)}(\lambda r)\frac{e^{j\tau_1\zeta} - e^{-j\tau_1\zeta}}{j\tau_1}(e^{-j\tau_1 z} + c_r e^{j\tau_1(z-2h)}) \\ &\qquad \times\left(\sum_{\nu=0}^{n} c_r^\nu e^{-2j\nu\tau_1 h} + R_n\right) \end{aligned}\right. \tag{181}$$

Si nous mettons l'intégrale sous cette forme, à savoir sous la forme d'une somme d'un nombre fini de termes et d'un reste nous pouvons si nous discutons chaque fois le reste, transformer l'intégrale étendue sur la somme avec des termes en nombre fini, en une somme d'intégrales, c'est-à-dire échanger la sommation et l'intégration. Or nous pouvons dès lors écrire ce qui suit tant que nous nous déplaçons dans le domaine où la série converge ; si nous désignons provisoirement $c_r e^{-2j\tau_1 h}$ par x :

$$\frac{1}{1+x} = \sum_0^n (-)^n x^n + R_n = s_n + R_n. \tag{182}$$

En vertu de la formule de sommation bien connue de la série géométrique tant que la série converge et représente $\frac{1}{1+x}$:

$$\left\{\begin{aligned} R_n &= (-)^{n+1}x^{n+1} + (-)^{n+2}x^{n+2} + \ldots \\ &= (-)^{n+1}x^{n+1}(1 - x + x^2 - x^3 \ldots) = \frac{(-)^{n+1}x^{n+1}}{1+x}. \end{aligned}\right. \tag{183}$$

En substituant dans notre intégrale à la fonction de Hankel son développement asymptotique on obtient :

$$\left\{\begin{aligned} \Pi_{1s} &= \sqrt{\frac{2}{\pi r}}\, e^{-j\frac{\pi}{4}} \int \frac{e^{j\lambda r}}{\sqrt{\lambda}} \frac{(e^{j\tau_1\zeta} - e^{-j\tau_1\zeta})}{j\tau_1}(e^{-j\tau_1 z} + c_r e^{j\tau_1(z-2h)}) \\ &\qquad \times\left(\sum_0^n c_r^\nu e^{-2j\nu\tau_1 h} + R_n\right)\lambda d\lambda \end{aligned}\right. \tag{184}$$

On voit que lors de la multiplication chaque puissance de c_r figure deux fois : on a d'autre part la multiplication de c_r^ν sous le signe de

sommation par $e^{-j\tau_1\varepsilon}$ la puissance, d'autre part on a la même puissance en multipliant $c_r^{\nu-1}$ par $c_r e^{j\tau_1(\varepsilon-h)}$. Considérons ces termes séparément et écrivons aussi les intégrales séparément. Si donc nous effectuons la multiplication de la somme sous le signe et si nous permutons, dans la somme finie ainsi obtenue, la sommation et l'intégration on obtient avec $\lambda d\lambda = -\tau_1 d\tau_1$:

$$
(185)\quad
\begin{aligned}
\Pi_{1s} = -j\sqrt{\frac{2}{r\pi}}\, e^{-j\frac{\pi}{4}} \Big\{ & \int_s \frac{e^{j\lambda r}}{\sqrt{\lambda}} \frac{(e^{j\tau_1\zeta} - e^{-j\tau_1\zeta})}{\tau_1} e^{-j\tau_1\varepsilon} \lambda d\lambda \\
& + \int_s \frac{e^{j\lambda r}}{\sqrt{\lambda}} \frac{(e^{j\tau_1\zeta} - e^{-j\tau_1\zeta})}{\tau_1} c_r e^{-j\tau_1(2h-\varepsilon)} \lambda d\lambda \\
& + \int_s \frac{e^{j\lambda r}}{\sqrt{\lambda}} \frac{(e^{j\tau_1\zeta} - e^{-j\tau_1\zeta})}{\tau_1} (-c_r) e^{-j\tau_1(2h+\varepsilon)} \lambda d\lambda \\
& + \int_s \frac{e^{j\lambda r}}{\sqrt{\lambda}} \frac{(e^{j\tau_1\zeta} - e^{-j\tau_1\zeta})}{\tau_1} (-c_r)^2 e^{-j\tau_1(2.2h-\varepsilon)} \lambda d\lambda \\
& + \int_s \frac{e^{j\lambda r}}{\sqrt{\lambda}} \frac{(e^{j\tau_1\zeta} - e^{-j\tau_1\zeta})}{\tau_1} (c_r)^2 e^{-j\tau_1(\varepsilon+2.2h)} \lambda d\lambda \\
& + \int_s \frac{e^{j\lambda r}}{\sqrt{\lambda}} \frac{(e^{j\tau_1\zeta} - e^{-j\tau_1\zeta})}{\tau_1} c_r^3 e^{-j\tau_1(3.2h-\varepsilon)} \lambda d\lambda \\
& + \int_s \frac{e^{j\lambda r}}{\sqrt{\lambda}} \frac{(e^{j\tau_1\zeta} - e^{-j\tau_1\zeta})}{\tau_1} (-c_r^3) e^{-j\tau_1(\varepsilon+3.2h)} \lambda d\lambda \\
& + \int_s \frac{e^{j\lambda r}}{\sqrt{\lambda}} \frac{(e^{j\tau_1\zeta} - e^{-j\tau_1\zeta})}{\tau_1} (-c_r^4) e^{-j\tau_1(4.2h+\varepsilon)} \lambda d\lambda \\
& \qquad \vdots \\
& + \int_s \frac{e^{j\lambda r}}{\sqrt{\lambda}} \frac{(e^{j\tau_1\zeta} - e^{-j\tau_1\zeta})}{\tau_1} (-c_r)^n e^{-j\tau_1(\varepsilon+n.2h)} \lambda d\lambda \\
& + \int_s \frac{e^{j\lambda r}}{\sqrt{\lambda}} \frac{(e^{j\tau_1\zeta} - e^{-j\tau_1\zeta})}{\tau_1} (-)^n c_r^{n+1} e^{-j\tau_1((n+1)2h-\varepsilon)} \lambda d\lambda \\
& + \int_s \frac{e^{j\lambda r}}{\sqrt{\lambda}} \frac{(e^{j\tau_1\zeta} - e^{-j\tau_1\zeta})}{\tau_1} e^{-2j(n+1)\tau_1 h} \\
& \qquad (-)^{n+1} c_r^{n+1} \frac{(e^{-j\tau_1\varepsilon} + c_r e^{j\tau_1(\varepsilon-2h)})}{(1 + c_r e^{-2j\tau_1 h})} \lambda d\lambda \Big\}
\end{aligned}
$$

Etudions donc la position des cols et considérons $(e^{j\tau_1\zeta} - e^{-j\tau_1\zeta}) c_c^\nu$ comme « fonction lentement variable ». Dès lors nous pouvons mettre toutes les intégrales sous la forme :

$$
(186)\qquad \int_s e^{j\lambda r - j\tau_1 t} \varphi(\tau) d\tau
$$

où φ représente la fonction lentement variable et t la grandeur $\pm\varepsilon + 2\nu h$.

On a alors pour l'exposant dans l'intégrale :

$$j\sqrt{k^2 - \tau_1^2}\,r - j\tau_1 t = f(\tau_1). \tag{187}$$

On peut procéder ici comme dans l'équation (77), (78), (79) et trouver le col dans :

$$\tau_{10} = -k_1 t/\sqrt{r^2 + t^2} \qquad t > 0 \tag{188}$$

On trouve le chemin d'intégration du col de même que précédemment (équations (85) à (93)) en posant t au lieu de $z - h$ et τ_1 au lieu de τ_2. Les cols sont alors situés sur l'axe négatif réel τ_1 à la distance $tk_1/\sqrt{r^2 + t^2}$ à l'origine et les chemins d'intégration passent sous un angle de 45°, ainsi qu'il est indiqué sur la figure 35, de gauche en haut à droite en bas.

On a de même qu'en (89) :

$$f(\tau_{10}) = jk_1\sqrt{r^2 + t^2} = jk_1 R_t \tag{189}$$

où R_t est maintenant la distance du récepteur r, z au point $r = 0$, $z = \pm 2\nu h$.

La quantité $e^{j\tau_1\zeta} - e^{-j\tau_1\zeta}$ que nous avons pris pour une partie du facteur lentement variable qui figure donc comme $e^{j\tau_{10}\zeta} - e^{-j\tau_{10}\zeta}$ représente le diagramme vertical de notre émetteur qui se forme au-dessus du sol réfléchissant ; il en est amplement question dans la partie physique.

Nous remplaçons donc notre émetteur (la discussion physique est faite en détail dans la partie physique) par un émetteur à l'origine ayant ledit diagramme vertical. Nous obtenons alors aux altitudes $\pm 2\nu h$ des émetteurs additionnels d'intensité $(+c_r)^\nu$, ou $-(c_r)^\nu$ respectivement. Ces émetteurs représentent les réflexions successives de notre émetteur sur la surface de séparation et sur la couche $z = 0$.

Chaque réflexion sur la couche $z = h$ apporte le facteur c_r et chaque réflexion sur $z = 0$, le facteur (-1). Nous insistons plus en détail là-dessus dans la partie physique (fig. 42).

Nous allons maintenant étudier comment les cols changent leur position en fonction de t. Quand ν croît, t croît aussi :

$$-k_1 t/\sqrt{r^2 + t^2} = -k_1 \sin\alpha. \tag{190}$$

Si maintenant ν croît et par suite, $z \sin\alpha$ croît aussi et τ_{10} se déplace lentement dans le plan τ_1 vers la gauche. Il en résulte que c_r et par conséquent c_r^2 vont en diminuant puisque, ici, ainsi qu'il a été discuté à plusieurs reprises, c_r varie entre $+1$ et $(\sqrt{\varepsilon_1} - \sqrt{\varepsilon_2})/(\sqrt{\varepsilon_1} + \sqrt{\varepsilon_2})$, cette dernière valeur serait atteinte pour $d = \pi/2$. La valeur extrême qui pourrait prendre τ_{10} serait $-k_1$: en ce point on aurait $\lambda = 0$,

$c_r(\tau_{10})^\nu$ continue cependant à décroître ; quand Δ est petit, il devient aussi rapidement petit.

Nous voulons d'abord examiner dans quel intervalle de distance nous pouvons faire état de ce développement et comment le reste se comporte dans chaque cas.

Revenons à l'expression non encore développée de l'intégrale (72*b*) et constatons que nous ne devons développer l'intégrale que quand la partie principale (due à un col éventuel) ne tombe pas dans un intervalle interdit.

Or nous avons vu qu'asymptotiquement pour *r très* grand, tant qu'il n'y a pas d'apparition de pôle, la partie principale de l'intégrale se trouve à $\tau_1 = 0$ ((153) et suiv.). Nous voyons donc déjà que r ne doit pas être trop grand. Quand des pôles apparaissent avec des résidus, la partie principale a lieu aux points où les pôles se situent, donc en $-\sqrt{\Delta} \leqslant \tau_{10} \leqslant 0$. Il nous faut donc choisir une zone en r, z où ce développement est valable. Or il faut pour cela d'abord que le guide soit si peu élevé que nul résidu n'apparaisse, puis que tous les cols ci-dessus soient situés à gauche de $-\sqrt{\Delta}$.

Considérons donc, de ce point de vue, successivement les intégrales dans (185). La première dans la première ligne est simple à étudier ; nous aurions pu nous dispenser de substituer à la fonction de Hankel son expression asymptotique : on voit de suite qu'elle représente simplement la superposition de la solution de Hertz avec l'émetteur en $r = 0$, $z = \zeta$ et d'un émetteur avec un déphasage de 180° en $r = 0$, $z = -\zeta$ (cf. (12) et (65) ainsi que la transformation du chemin qui suit). Cette expression d'ensemble fournit le rayonnement de l'émetteur et de son image (voir partie physique).

La deuxième intégrale doit être considérée du point de vue de la méthode du col ; dans son exposant figure $\tau = 2h - z$ elle correspond à un émetteur à la hauteur $z = 2h$ avec une intensité c_r ; en fait il faut porter ici $c_r(\tau_{10})$ avec le τ_{10} de notre col. Celui-ci est défini par :

$$\tau_{10} = -k_1(2h - z)/\sqrt{r^2 + (2h - z)^2}. \tag{191}$$

Ainsi qu'il est expliqué dans la partie physique, on a $k_1 \cos\theta = \tau_{10}$ où θ est l'angle d'incidence sur la couche (fig. 43). Ce τ_{10} ne doit pas dépasser la valeur $-\sqrt{\Delta}$ pour que le col soit encore situé à gauche du point limite de la convergence de notre développement. Or :

$$-\frac{k_1(2h - z)}{\sqrt{r^2 - (2h - z)^2}} = -\sqrt{\Delta} \qquad (\Delta\varepsilon = \varepsilon_1 - \varepsilon_2 > 0) \tag{192}$$

signifie que :

$$\cos\theta = \sqrt{\Delta\varepsilon}/\sqrt{\varepsilon_1} \tag{194}$$

c'est la condition de la réflexion totale de Fresnel car on a là :

(195) $$\sin\theta = \sqrt{\varepsilon_2/\varepsilon_1}$$

c'est bien la réflexion totale.

Notre condition revient donc à dire que le récepteur doit se trouver à une distance maximum à droite telle que la première réflexion sur la couche se produise justement sous l'angle de réflexion totale.

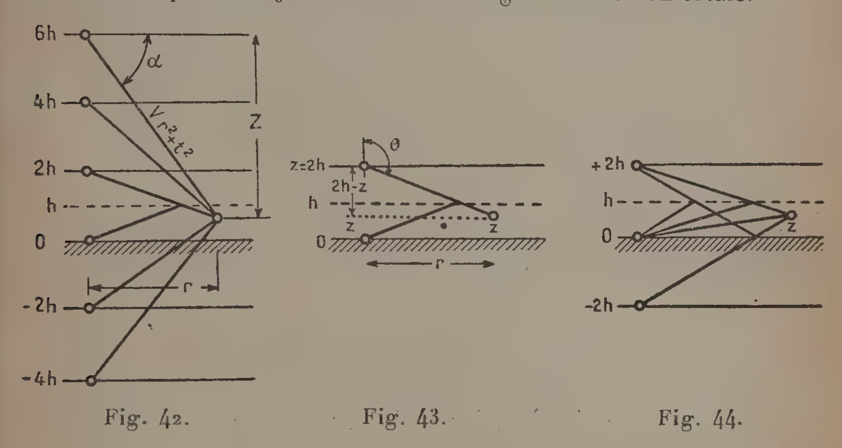


Fig. 42. Fig. 43. Fig. 44.

Si nous passons maintenant à la deuxième intégrale, celle-ci contient t qui est un peu supérieure, *en module*, à savoir $(z + 2h)$. τ_{10} est situé alors un peu plus à gauche et en plus c_r possède encore le

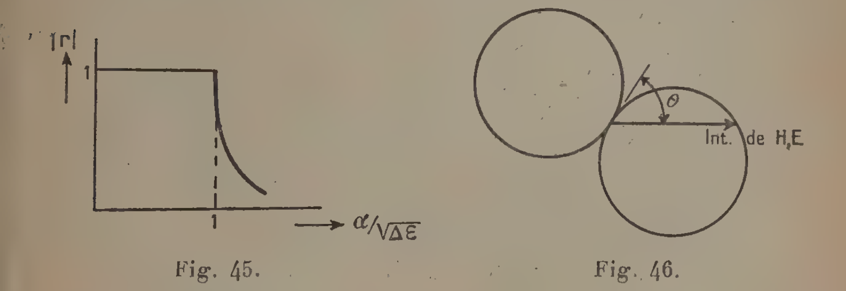


Fig. 45. Fig. 46.

facteur — 1. Cela se produit de la façon suivante (fig. 44). Ce rayonnement est dû à l'image déphasée de l'emetteur dont il vient d'être question, dont le rayonnement tombe de nouveau sous un angle un peu plus grand. Or, comme nous savons que quand τ parcourt le segment $-\sqrt{\Delta}$ jusqu'à $-k_1$ ($\tau = k_1$ signifie $\lambda = 0$), va en décroissant jusqu'à la valeur $(\sqrt{\varepsilon_1} - \sqrt{\varepsilon_2})/(\sqrt{\varepsilon_1} + \sqrt{\varepsilon_2})$, ce c_r est déjà un peu

inférieur au premier. On peut continuer ainsi : les intégrales suivantes $\pm c_r^2$, $\pm c_r^3$ avec les valeurs correspondantes de τ nous fournissent les diverses réflexions qui se produisent successivement sur la couche et le sol parfaitement conducteur.

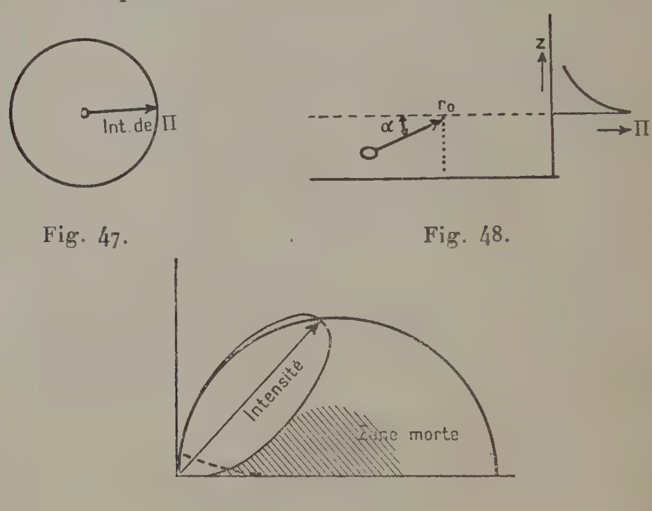


Fig. 47.

Fig. 48.

Fig. 49.

Celles-ci possèdent des valeurs c_r qui vont en décroissant en raison de τ qui va croissant. Demandons-nous à quel terme nous pourrons arrêter le développement. Si nous considérons l'allure de c_r comme

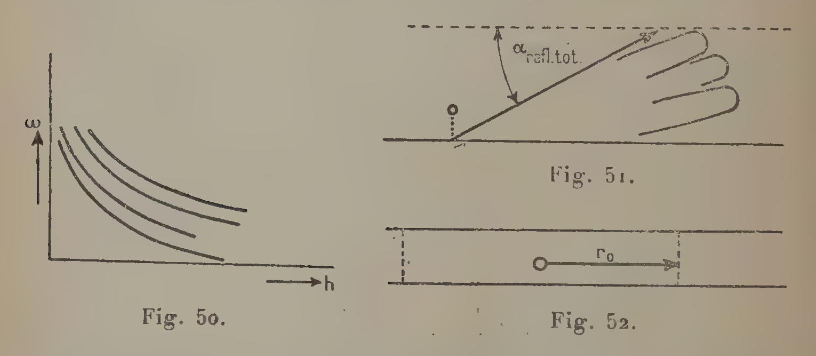


Fig. 50.

Fig. 51.

Fig. 52.

fonction de δ (ou de τ_{10}) sur le segment en question entre $-\sqrt{\Delta}$ et $-k_1$, nous voyons que pour $\Delta\varepsilon$ petit il décroît d'abord avec une rapidité extraordinaire. Si nous posons $\alpha = \pi/2 - \theta$ et si nous portons le module de fonction de $\alpha/\sqrt{\Delta\varepsilon}$ nous obtenons ($\Delta\varepsilon$ petit $(< 10^{-2})$) la

figure 45. Le point $\frac{\alpha}{\sqrt{\Delta\varepsilon}}$ correspond pour $\Delta\varepsilon = 10^{-3}$ à un angle de 1°82, c'est dire que lorsque le nombre de réflexions augmente le facteur de réflexion décroît très rapidement quand l'incidence devient plus abrupte, à quoi s'ajoute encore l'élévation à la $v^{\text{ième}}$ puissance.

Nous nous arrêterons à un reste (dernière intégrale dans (185)) où c_r^{n+1} est suffisamment petit et où par suite le reste a une valeur suffisamment petite. Il s'ensuit que cette représentation en sources vaut pour un domaine où nous sommes en droit de représenter par $e^{+j\tau_1\zeta} - e^{-j\tau_1\zeta}$ le diagramme vertical primitif de l'émetteur et l'expression asymptotique de la fonction de Hankel reste valable jusqu'au point où la réflexion totale se produit sur la couche et donne lieu à un champ de l'ordre de grandeur $1/r$.

BIBLIOGRAPHIE

[1] SOMMERFELD. — *Ann. d. Phys.*, 1909, 665 et s.
[2] WEYRICH. — *Ann. d. Physik*, 1929.
[3] WEYRICH. — *Zylinderfunktionen* (Teubner, 1937).
[4] SOMMERFELD. — *Partielle Differentialgleichungen der Physik.*
[5] SOMMERFELD. — *Journal für die reine u. angewandte Mathematik*, Bd **158**, Heft 4, 199 et s.
[6] KAHAN-ECKART. — *Le Journal de Physique et le Radium*, mai 1949, 165-176.
T. KAHAN-G. ECKART. — *Phys. Rev.*, 1949, **76**, 406.
T. KAHAN-G. ECKART. — *Proc. Inst. Radioeng.*, juillet 1950, **38**.
T. KAHAN-G. ECKART. — *Zeitsch. f. Naturforschung*, 1950, **5** *a*, n° 6.
T. KAHAN-G. ECKART. — *C. R. de l'Ac. des Sciences*, 1949, **228**, 235; 1949, **228**, 304.
ECKART-KAHAN. — *Revue Scientifique*, déc. 1948, 723.
[7] G. ECKART. — *Annales de Télécomm.*, mai et juin 1949.
[8] T. KAHAN-G. ECKART. — *Revue Scientifique*, janvier-mars 1949. 3.
[9] T. KAHAN. — *C. R. de l'Acad. des Sc.* (à paraître); *Journal de Physique* (à paraître).
Cf. aussi T. KAHAN. — *Revue Scientifique* (sous presse).

RECHERCHES SUR LA PROPAGATION DES ONDES ÉLECTROMAGNÉTIQUES SINUSOÏDALES DANS LES MILIEUX STRATIFIÉS. APPLICATION AUX COUCHES MINCES

Par Florin ABELÈS

DEUXIÈME PARTIE (1)

LES COUCHES MINCES

Deuxième partie. — Nous y étudierons de façon détaillée les propriétés d'une seule couche mince d'abord, et plus rapidement ensuite, celles de plusieurs couches minces. Après avoir passé rapidement en revue le cas d'une couche mince transparente sur support transparent en incidence normale, qui est une question bien connue, nous examinons plus en détail la même couche, mais en incidence oblique. Ceci nous a permis de montrer l'utilisation que l'on peut en faire pour polariser linéairement un faisceau de lumière naturelle aussi bien par réflexion que par transmission. Nous avons précisé et développé la théorie d'une lame transparente sur support quelconque (absorbant ou non) lorsque celle-ci est le siège d'ondes évanescentes. Nous avons donné des formules, que nous croyons être nouvelles, relatives à une lame absorbante sur support transparent lorsqu'il y a réflexion totale au passage d'un milieu extrême à l'autre. C'est le cas, par exemple, d'une lame métallique déposée sur verre et recevant la lumière du côté support sous une incidence supérieure à l'angle limite pour le passage verre-air. Une question qui n'avait pas été encore beaucoup discutée est le déphasage introduit par la traversée d'une lame absorbante. Nous l'avons précisée en faisant des calculs numériques dans le cas de l'aluminium qui est utilisé pour la réalisation des lames de phase. Nous avons montré aussi les conditions nécessaires pour obtenir des écrans modifiant l'amplitude de l'onde transmise sans en modifier la phase et qui sont utilisés pour modifier la tache de diffraction donnée par un système optique. Une autre question qui a retenu notre attention est l'étude des caractéristiques (indice et épaisseur) d'une couche mince. Nous proposons trois méthodes optiques nouvelles pour l'étude d'une couche mince transparente. Nous les avons utilisées pour déterminer les indices

(1) Voir *Ann. Physique*, 12e série, t. 5, sept.-oct. 1950, pp. 596 à 640.

de réfraction des substances suivantes : fluorures de magnésium, calcium, lithium, aluminium, cryolithe, oxyde de silicium oxyde de titane. Nous avons mis au point une méthode simple et rapide pour déterminer par photométrie sous incidence normale les constantes optiques des métaux recouverts d'une couche mince transparente, ce qui permet d'obtenir les vraies constantes optiques, au lieu de celles correspondant au milieu oxydé. Dans le cas des couches multiples, nous avons montré comment on peut annuler ou augmenter le facteur de réflexion des métaux. Nous avons réalisé expérimentalement des miroirs d'aluminium améliorés, dont le facteur de réflexion est passé de 0,88 à 0,94. Finalement, nous avons mis au point une méthode rapide pour le calcul des systèmes de couches minces alternées. Les calculs de 10 ou 20 couches minces alternées sont très commodes à faire en utilisant les polynômes de Tchébychev. Nous avons vérifié ainsi par le calcul des résultats expérimentaux de Miss Mary Banning obtenus sur un empilement de neuf couches.

Appendice. — On y expose l'itération d'une matrice à deux lignes et deux colonnes à l'aide des polynômes de Tchébychev.

---

15. Dans la première partie de ce travail, nous nous sommes occupés des milieux stratifiés les plus généraux. Ceci nous a permis de faire, en passant, la théorie des empilements de couches minces homogènes. Nous nous occuperons maintenant de problèmes purement optiques. Ils sont posés par une technique assez récente : l'évaporation des couches minces solides sur divers supports.

Nous n'avons pas l'intention de décrire de façon détaillée l'exécution d'une telle opération. Nous rappellerons simplement le principe de la méthode. L'évaporation se fait dans une enceinte dans laquelle on a préalablement fait le vide. Pour obtenir des couches adhérentes et ayant une bonne résistance mécanique ou aux altérations il faut opérer dans un très bon vide. Les vaporisations doivent être effectuées à des pressions au plus égales à 5×10^{-5} mm. de mercure. On conçoit maintenant comment le dépôt des couches minces est tributaire de la technique du vide. Si la pression résiduelle dans l'enceinte est plus mauvaise, on obtiendra des couches moins résistantes mécaniquement ou aux altérations mais présentant des propriétés optiques très intéressantes. En effet, on a dans ce cas des couches présentant des lacunes (couches lacunaires).

Une fois le vide nécessaire obtenu, on chauffe le corps dont on veut constituer la couche à une température suffisamment élevée pour qu'il se vaporise. Les molécules sont alors libérées et vont se déposer sur le support qui doit être recouvert. En recommençant l'opération plusieurs fois, on pourra déposer successivement plusieurs couches de substances différentes.

Ces couches sont appelées couches ou lames minces, parce que leur épaisseur est très faible. Elle peut varier de quelques dizaines à quelques milliers d'angströms. Cette question sera d'ailleurs précisée plus loin.

Les données que l'on a sur les constantes optiques des couches minces sont assez réduites. Il y a là un très grand travail expérimental à faire. On a pu constater que les caractéristiques d'une substance déposée en couche mince ne sont pas les mêmes que celles de la même substance à l'état massif. Ceci n'a d'ailleurs rien de surprenant, étant donné que, d'après le mode de préparation des couches minces que nous venons de décrire brièvement, la substance est d'abord morcelée probablement en molécules, lesquelles viennent ensuite se condenser par le choc dû à la vitesse acquise au cours de l'évaporation. Le mécanisme exact de cette condensation est d'ailleurs inconnu. Il faudrait ajouter aussi, que même les couches déposées dans les meilleures conditions de vide présentent toujours une structure discontinue, souvent visible avec un bon microscope, et dont l'effet est l'introduction d'une certaine quantité de lumière diffusée par réflexion. Ici encore l'étude systématique de la variation du flux diffusé en fonction des conditions d'évaporation et de diverses substances, n'a pas encore été faite. Elle serait pourtant très utile, car, outre les renseignements structuraux qu'elle pourrait fournir, elle permettrait de mieux choisir les substances utilisées dans les instruments d'optique où la lumière diffusée, par le voile parasite qu'elle introduit, nuit à la qualité des images.

Les applications pratiques des couches minces seront examinées dans ce qui suit et nous y insisterons tout au long de notre exposé. Leur intérêt théorique n'est d'ailleurs pas négligeable, car leur faible épaisseur permet d'espérer d'obtenir des renseignements sur la structure de la matière. L'étude des états des métaux, par exemple, doit nécessairement tenir compte de l'oxydation superficielle qui se produit au contact de l'air. Les procédés d'étude des couches minces permettront de classer de la façon la plus précise les métaux suivant la vitesse avec laquelle ils s'oxydent et de déterminer l'épaisseur de la couche d'oxyde qui les recouvre. En tant que méthodes optiques d'étude des couches minces, on a utilisé la photométrie et la polarimétrie. Cette dernière a été utilisée exclusivement pour les métaux oxydés. Nous aurons l'occasion d'envisager les avantages respectifs de ces deux methodes. Ici il faut surtout insister sur le fait que, dans certains cas, les autres méthodes d'étude (rayons X et diffraction électronique) sont inutilisables, par exemple dans le cas des couches sur surfaces immergées (c'est le cas des électrodes métalliques).

CHAPITRE PREMIER

Une couche mince.

16. Objet de ce chapitre. — Le cas le plus simple qui puisse se présenter dans l'étude des couches minces est évidemment celui où l'on en a une seule. Il a été beaucoup étudié et il me semble que la bibliographie complète de la question devrait contenir plusieurs centaines de références. Malgré cela, beaucoup de points sont restés encore dans l'ombre. Nous essaierons d'en aborder le plus possible. Le cas d'une lame en incidence oblique, par exemple, est loin d'avoir déjà été approfondi. Quelques-uns des résultats qui suivent ne nous sont pas dus, mais afin que notre exposé présente une vue d'ensemble de la question, nous les avons incorporés.

Dans le cas le plus complexe que l'on puisse envisager, qui est celui d'une lame absorbante sur support absorbant, nous disposons de six paramètres indépendants qui sont : les indices de réfraction et d'extinction de la lame et du support (rapportés à celui du premier milieu supposé transparent), l'épaisseur de la lame et l'angle d'incidence dans le premier milieu. On aperçoit ainsi la complexité du problème dans un cas relativement simple. Remarquons d'ailleurs que l'introduction de milieux à perméabilité magnétique ferait passer le nombre des paramètres indépendants de six à huit. Nous supposons, comme partout dans ce travail, que l'on a affaire à des milieux isotropes. Il y a des cas où cette hypothèse n'est pas suffisante, et où il faut tenir compte de l'anisotropie de la couche mince et même de celle du support. Ceci a été signalé par de Mallemann et Suhner [21] dans le cas des couches superficielles sur des supports biréfringents et par Winterbottom [22] dans le cas des observations de Tronstad et Hoverstad [23] sur des surfaces d'aluminium gardées dans de l'acide azotique concentré. Dans ces conditions, pour tenir compte de cette anisotropie, on pourrait être amené à introduire encore quatre paramètres supplémentaires, ceci en supposant $\mu = 1$. Donc avec cette dernière restriction, on pourrait avoir déjà un problème à dix paramètres indépendants. Ce nombre donne une idée de la complexité de la question dans un cas qui se présente réellement dans la pratique.

17. Formules générales. — On pourrait retrouver les formules générales donnant les coefficients de réflexion ${}_1r$ et de transmission ${}_1t$ à partir de la matrice [M] relative à une couche. Pour cela il suffit de

se reporter aux formules données dans le cas d'une couche inhomogène à paramètres variant lentement (1re partie, § 9). On trouve :

$$\left\{\begin{aligned} {}_1r &= \frac{(Y_0 - Y_2)\cos\beta_1 + i\left(\frac{Y_0Y_2}{Y_1} - Y_1\right)\sin\beta_1}{(Y_0 + Y_2)\cos\beta_1 + i\left(\frac{Y_0Y_2}{Y_1} + Y_1\right)\sin\beta_1}, &\quad (17.1)\\ {}_1t &= \frac{2Y_0}{(Y_0 + Y_2)\cos\beta_1 + i\left(\frac{Y_0Y_2}{Y_1} + Y_1\right)\sin\beta_1}. &\quad (17.2)\end{aligned}\right.$$

Y_0, Y_1 et Y_2 sont les admittances caractéristiques des divers milieux définies par :

$$Y_i = \sqrt{\frac{\varepsilon_i}{\mu_i}}\cos\varphi_i$$

pour l'onde 1 (vecteur électrique normal au plan d'incidence) ;

$$Y_i = \sqrt{\frac{\mu_i}{\varepsilon_i}}\cos\varphi_i$$

pour l'onde 2 (vecteur magnétique normal au plan d'incidence). φ_i sont les « angles d'incidence » dans les divers milieux ; ils sont reliés entre eux par la relation des sinus :

$$\sqrt{\varepsilon_0\mu_0}\sin\varphi_0 = \sqrt{\varepsilon_1\mu_1}\sin\varphi_1 = \sqrt{\varepsilon_2\mu_2}\sin\varphi_2.$$

β_1 est ce que l'on pourrait appeler le déphasage de l'onde introduit par la traversée de la couche mince, c'est-à-dire que :

$$\beta_1 = \frac{2\pi}{\lambda}\sqrt{\varepsilon_1\mu_1}\,d_1\cos\varphi_1$$

d_1 étant l'épaisseur de la couche.

Les formules (17.1) et (17.2) sont valables même dans le cas où la couche et le support sont absorbants. Si la couche seule est absorbante, Y_1 et β_1 sont des quantités complexes et ceci introduira dans l'expression des diverses grandeurs observables, les lignes hyperboliques en plus des lignes trigonométriques.

Dans le cas où l'on étudie l'effet des lames sur des ondes planes en incidence oblique, il est préférable d'introduire les coefficients de réflexion et de transmission de Fresnel (généralisés) correspondant à chaque intersurface et que nous désignerons par r_i et t_i ($i = 1, 2$) respectivement. Les formules (17.1) et (17.2) s'écrivent alors :

$${}_1r = \frac{r_1 e^{i\alpha_1} + r_2}{e^{i\alpha_1} + r_1r_2}, \quad (17.3)$$

$${}_1t = \frac{t_1t_2 e^{i\beta_1}}{e^{i\alpha_1} + r_1r_2}. \quad (17.4)$$

Ces formules sont tout à fait classiques et il nous semble inutile de montrer ici comment on y aboutit. Pour une démonstration plus détaillée, on pourra se reporter, par exemple, à un mémoire que nous avons publié dans les *Annales de Physique* [6].

Précisons les expressions des coefficients de Fresnel généralisés. Nous l'avons fait déjà ailleurs [24], mais il n'est peut-être pas inutile de bien préciser la question. Si l'on suit l'histoire de cette question, il est étonnant de voir le nombre de travaux qu'elle a suscités chez les grands physiciens depuis Fresnel jusqu'à Lord Rayleigh, Lorentz et Drude il y a une cinquantaine d'années. Ceci provient surtout de ce que la théorie électromagnétique de la lumière n'a été vraiment adoptée qu'à ce moment-là. Les raisonnements sont encore simplifiés si l'on introduit, d'après Schelkunoff, la notion d'impédance. D'une façon générale, on peut dire que l'on a :

$$\left\{ \begin{aligned} r_i &= \frac{Y_{i-1} - Y_i}{Y_{i-1} + Y_i}, && (17.5) \\ t_i &= 1 + r_i = \frac{2Y_{i-1}}{Y_{i-1} + Y_i}, && (17.6) \end{aligned} \right.$$

tant pour l'onde 1 que pour l'onde 2, à condition de remplacer les Y_m par les valeurs que nous venons d'indiquer. Il faut faire ici une remarque, que nous avons déjà faite, mais qu'il est bon de préciser. Dans le cas de l'onde 2, où le vecteur magnétique $\vec{H}$ est perpendiculaire au plan d'incidence, r_i et t_i se rapportent à ce vecteur. Ceci n'a aucune importance pour le coefficient de réflexion, car celui-ci est le même pour le vecteur électrique et pour le vecteur magnétique. Par contre, les coefficients de transmission ne sont pas les mêmes pour $\vec{E}$ et pour $\vec{H}$, et ceci provient de ce que l'onde transmise n'a pas la même inclinaison que l'onde incidente par rapport à la surface de séparation des deux milieux, comme c'était le cas pour l'onde réfléchie. Nous ne pouvons naturellement pas entrer dans le détail de cette question, qui sort du cadre de notre travail. Ce qu'il faut retenir simplement, c'est que l'application brutale des formules de Fresnel en remplaçant les quantités réelles par des quantités imaginaires, peut conduire à des résultats inexacts, surtout lorsque l'on étudie l'onde transmise. Nous verrons un exemple de calcul de ce genre lorsque nous étudierons une lame absorbante en incidence oblique.

Une couche mince transparente sur support transparent

18. Incidence normale. — Nous supposerons dans ce qui suit que $\mu_i = 1$, ce qui correspond au cas des milieux étudiés en optique. Le cas que nous étudions maintenant ne permet plus de distinguer entre

l'onde 1 et 2 ; elles sont confondues, ce qui est normal pour des raisons de symétrie. Nous poserons $Y_i = \sqrt{\varepsilon_i} = n_i$, n_i étant l'indice de réfraction du i^e milieu. Si l'on désigne alors par R_1 et T_1 les facteurs de réflexion et de transmission dus à la traversée de la couche, et par δ_r et δ_t les déphasages des ondes réfléchie et transmise par rapport à l'onde incidente, on a :

$$R_1 = |\,_1r\,|^2 = \frac{r_1^2 + r_2^2 + 2r_1r_2 \cos \alpha_1}{1 + r_1^2r_2^2 + 2r_1r_2 \cos \alpha_1}, \tag{18.1}$$

$$T_1 = \frac{n_2}{n_0} |\,_1t\,|^2 = \frac{(1 - r_1^2)(1 - r_2^2)}{1 + r_1^2r_2^2 + 2r_1r_2 \cos \alpha_1}, \tag{18.2}$$

$$\operatorname{tg} \delta_r = \frac{r_2(r_1^2 - 1) \sin \alpha_1}{r_1(1 + r_2^2) + r_2(1 + r_1^2) \cos \alpha_1}, \tag{18.3}$$

$$\operatorname{tg}(\delta_t - \beta_1) = \frac{-\sin \alpha_1}{r_1r_2 + \cos \alpha_1}. \tag{18.4}$$

Nous avons supposé que la lumière se propage du milieu d'indice n_0 vers le milieu d'indice n_2 (support). Renversons maintenant le sens de propagation de la lumière, c'est-à-dire supposons qu'elle se propage du milieu d'indice n_2 vers celui d'indice n_0. L'équation (17.5) montre qu'il faut alors remplacer partout les r_i que nous avions précédemment par $-r_i$ dans nos formules. On retrouve pour R_1 et pour T_1 les mêmes valeurs que celles que nous venons de donner. D'où la conclusion :

Les facteurs de réflexion et de transmission d'une couche mince transparente sur support transparent en incidence normale ne sont pas modifiés lorsqu'on renverse le sens de propagation de la lumière.

Par contre, les déphasages δ_r et δ_t sont modifiés et ils deviennent δ'_r et δ'_t donnés par les formules suivantes :

$$\operatorname{tg} \delta'_r = \frac{r_2(r_1^2 - 1) \sin \alpha_1}{r_2(1 + r_1^2) + r_1(1 + r_2^2) \cos \alpha_1}, \tag{18.5}$$

$$\operatorname{tg}(\delta'_t - \beta_1) = \operatorname{tg}(\delta_t - \beta_1), \tag{18.6}$$

c'est-à-dire que l'on a :

$$\delta'_t = \delta_t. \tag{18.7}$$

Dans le cas particulier où les milieux extrêmes sont identiques $r_1 = -r_2$ et par conséquent, les déphasages sont les mêmes quel que soit le sens de propagation de la lumière, ce qui était évident *a priori*, étant donné la symétrie du système. Ce cas se présente d'ailleurs lorsqu'on a une couche mince entre deux verres collés avec

une substance ayant le même indice qu'eux. Alors les formules générales deviennent :

$$R_1 = \frac{2r_1^2(1 + \cos \alpha_1)}{1 + r_1^4 + 2r_1^2 \cos \alpha_1},$$

$$T_1 = \frac{(1 - r_1^2)^2}{1 + r_1^4 + 2r_1^2 \cos \alpha_1},$$

$$\operatorname{tg} \delta_r = \frac{(1 - r_1^2)}{(1 + r_1^2) \operatorname{tg} \beta_1},$$

$$\operatorname{tg}(\delta_t - \beta_1) = \frac{\sin \alpha_1}{r_1^2 - \cos \alpha_1}.$$

La première utilisation des couches minces transparentes sur support transparent a été la diminution du facteur de réflexion du support. Voici comment se pose le problème. Les milieux extrêmes étant donnés (ce sera par exemple de l'air et du verre comme support), on dispose de deux paramètres : l'indice de réfraction n_1 et l'épaisseur d_1 de la couche. On se rend très facilement compte que, quel que soit n_1, on aura un extremum (maximum ou minimum) de R_1 et de T_1 lorsque $\alpha_1 = m\pi$ (m entier impair quelconque), c'est-à-dire lorsque l'épaisseur optique $n_1 d_1$ de la couche est un multiple impair de $\lambda/4$. Alors on a :

$$R_1 = \left(\frac{n_1^2 - n_0 n_2}{n_1^2 + n_0 n_2}\right)^2 \qquad (18.8)$$

et l'on voit que pour annuler le facteur de réflexion du support, il faut utiliser une substance telle que son indice de réfraction soit la moyenne géométrique des indices de réfraction des milieux extrêmes, c'est-à-dire telle que $n_1^2 = n_0 n_2$. C'est là un résultat bien connu. On voit comment on peut, théoriquement du moins, supprimer le facteur de réflexion du support. Dans la pratique, on ne sait pas obtenir des couches suffisamment résistantes et d'indice assez faible (on devrait avoir $n_1 = 1{,}23$ pour un borosilicate $n_2 = 1{,}52$ dans l'air $n_0 = 1$).

Si l'indice de réfraction de la couche est assez élevé, on augmente le facteur de réflexion du support. Si nous désignons celui-ci par R_0, on voit facilement que $R_1 > R_0$ dès que $n_1 > n_2$. Or on sait déposer des substances d'indice assez élevé (par exemple l'oxyde de titane TiO_2 dont l'indice est voisin de 2,5). On pourra donc aussi augmenter le facteur de réflexion du support.

La technique du contraste de phase, abondamment utilisée en microscopie, utilise des lames transparentes introduisant un déphasage $\delta_t = \frac{\pi}{2}$. Ceci aura lieu lorsque la relation :

$$\operatorname{tg}\left[\frac{2\pi}{\lambda}(n_1 + n_2)d_1\right] = -\frac{r_1 r_2 + \cos \alpha_1}{\sin \alpha_1} \qquad (18.9)$$

sera vérifiée. Si donc on peut disposer d'une grande gamme de substances d'indices différents, il sera possible de choisir la substance et son épaisseur de façon à avoir des lames modifiant à la fois l'amplitude et la phase de l'onde qui les traverse (ce qui revient à résoudre le système des deux équations (18.2) et (18.9) aux deux inconnues n_1 et d_1).

Pour obtenir un facteur de réflexion R_1 avec une couche mince d'épaisseur optique multiple impair de $\lambda/4$, il faudra choisir un indice n_1 tel que l'on ait :

$$n_1^2 = \frac{n_0 n_2 (1 \pm \sqrt{R_1})}{1 \mp \sqrt{R_1}}.$$

Pour toutes les valeurs de R_1 autres que zéro, il y a deux indices n_1 conduisant à un facteur de réflexion R_1, l'un étant inférieur et l'autre supérieur à $\sqrt{n_0 n_2}$ et tels que leur produit soit égal à $n_0 n_2$.

Les calculs que nous venons de faire sont relatifs à une onde incidente monochromatique. D'une façon générale, les facteurs de réflexion et de transmission et les déphasages δ_r et δ_t sont des fonctions de la longueur d'onde λ de la lumière incidente par l'intermédiaire des n_i et de α_1 qui contient explicitement λ au dénominateur. En première approximation, on peut admettre, tout au moins dans le cas d'une couche transparente sur support transparent, que les n_i ne varient pas avec λ. Cette approximation est d'autant meilleure que la substance dont est faite la couche a un indice de réfraction plus faible. Dans ces conditions, R_1 et T_1 sont des fonctions périodiques de la fréquence $f = c/\lambda$ de l'onde incidente, qui reprennent la même valeur lorsque f a varié de la quantité $c/n_1 d_1$.

19. Incidence oblique (réflexion vitreuse ordinaire). — Ce cas introduit une certaine complication par rapport à celui que nous venons d'étudier. D'une part, nous disposons d'un paramètre supplémentaire, l'angle d'incidence φ_0 dans le premier milieu, et d'autre part, nous devons distinguer entre l'onde 1 et l'onde 2. Les formules (18.1) à (18.4) sont encore valables à condition de calculer les coefficients de réflexion d'après les formules de Fresnel, c'est-à-dire que l'on devra poser :

$$r_{i\perp} = \frac{n_{i-1}\cos\varphi_{i-1} - n_i\cos\varphi_i}{n_{i-1}\cos\varphi_{i-1} + n_i\cos\varphi_i} = \frac{\sin(\varphi_{i-1} - \varphi_i)}{\sin(\varphi_{i-1} + \varphi_i)} \quad \text{pour l'onde 1}$$

$$r_{i\parallel} = \frac{n_i\cos\varphi_{i-1} - n_{i-1}\cos\varphi_i}{n_i\cos\varphi_{i-1} + n_{i-1}\cos\varphi_i} = -\frac{\mathrm{tg}(\varphi_{i-1} - \varphi_i)}{\mathrm{tg}(\varphi_{i-1} + \varphi_i)} \quad \text{pour l'onde 2}$$

et remplacer dans l'expression de α_1, n_1 par $n_1 \cos\varphi_1$.

Il s'ensuit qu'une onde incidente polarisée linéairement subit, tant par réflexion que par transmission, des variations différentes de l'amplitude et des déphasages différents suivant qu'il s'agit d'une onde 1 ou d'une onde 2. Par conséquent, une onde incidente de

polarisation rectiligne dans un azimut quelconque à partir du plan d'incidence (mais différent de 0° ou 90°) donne par réflexion ou par transmission à travers une couche mince, une onde polarisée elliptiquement. Si la lumière incidente est naturelle, la lumière réfléchie ou transmise sera partiellement polarisée.

L'étude des couches minces transparentes sur support transparent, en incidence oblique, a été faite surtout en vue de déterminer l'indice de réfraction et l'épaisseur optique des couches. Nous reviendrons sur cette question dans un paragraphe qui sera consacré exclusivement aux diverses méthodes d'étude des couches minces. Pour l'instant, nous indiquerons quelques applications pratiques possibles des couches minces.

On sait que le facteur de réflexion d'une substance transparente quelconque s'annule pour une incidence φ telle que $\operatorname{tg} \varphi = n_1/n_0$, n_1 et n_0 étant les indices de réfraction respectivement de la substance et du milieu qui l'entoure. Ceci a lieu uniquement pour l'onde 2 qui a, rappelons-le, le vecteur électrique dans le plan d'incidence et qu'on dit être polarisée normalement à ce plan. L'angle φ est appelé angle de Brewster. Une question qui se pose naturellement à l'esprit est la suivante : y a-t-il, dans le cas d'une substance transparente recouverte d'une couche mince, une incidence brewstérienne ? Dans le cas de l'incidence normale, nous avons vu que l'on ne pouvait annuler R_1 qu'en choisissant convenablement *à la fois* la substance dont la couche est faite et son épaisseur et qu'étant données les valeurs de n_1, dont nous disposons, il était pratiquement impossible d'avoir $R_1 = 0$ pour des verres légers. Dans le cas présent, nous verrons que la condition à imposer à n_1 est beaucoup plus souple et qu'on peut trouver pratiquement pour chaque verre une incidence brewstérienne (tout au moins pour l'onde 2).

Cherchons donc la condition pour que $R_1 = 0$. Pour cela, on se souviendra que le numérateur de R_1, qui doit s'annuler dans ce cas, est le carré du module de $r_1 e^{i\alpha_1} + r_2$. En utilisant la représentation géométrique des nombres complexes, on peut dire que c'est le carré de la longueur de la somme de deux vecteurs qui font entre eux un angle $\alpha_1 + m\pi$. Par conséquent, pour que R_1 s'annule, il faut d'abord que $\alpha_1 + m\pi$ soit un angle de 180° ou 360°. Ceci nous fournit la condition qui fixe l'épaisseur de la couche. Elle doit être telle que l'on ait :

$$d_1 = \frac{(2m + 1)\lambda}{4n_1 \cos \varphi_1} \quad (m \text{ entier positif ou nul}). \tag{19.1}$$

D'après le théorème général démontré dans la première partie de ce travail, si α_1 est un multiple entier de 2π, $R_1 = R_0$, et, par conséquent, on peut aussi avoir $R_1 = 0$ quel que soit n_1 pourvu que :

$$d'_1 = \frac{m\lambda}{2n_1 \cos \varphi_1} \tag{19.2}$$

tout au moins pour l'onde 2. Mais ce cas n'est pas très intéressant pour la pratique, ainsi qu'on s'en rendra compte dans ce qui suit.

Supposons donc l'épaisseur de la couche choisie de façon à ce que la condition (19.1) soit vérifiée. Il nous reste à déterminer n_1 ou φ_0 pour qu'on ait $R_1 = 0$. Pour cela, il faut que $r_1 = r_2$. Envisageons d'abord l'onde 2 et cherchons à déterminer φ_0 en fonction de n_1, ce qui revient à chercher l'incidence brewstérienne pour une couche d'indice donné. On aboutit à l'équation suivante [25] :

$$a \sin^4 \varphi_0 - b \sin^2 \varphi_0 + c = 0 \qquad (19.3)$$

avec :

$$a = n_0^2(n_1^8 - n_0^4 n_2^4), \quad b = n_1^2[n_1^6(n_0^2 + n_2^2) - 2n_0^4 n_2^4], \quad c = n_1^4 n_2^2(n_1^4 - n_0^2 n_2^2).$$

On sait que, dans le cas de l'incidence normale, on doit avoir $n_1^2 = n_0 n_2$. Or, dans ce cas, on voit que $a = c = 0$ tandis que $b = n_0^4 n_2^4 (n_0 - n_2)^2 \neq 0$ et par conséquent, on déduit de (19.3) que $\varphi_0 = 0$, ce qui constitue une vérification de cette équation dans un cas particulier.

Nous n'entreprendrons pas ici la discussion détaillée de l'équation (19.3), qui est une équation bicarrée très simple. On trouve qu'il y a toujours des racines réelles pourvu que $n_1^2 > n_0 n_2$. D'autre part, il y a alors toujours une racine inférieure à l'unité ce qui est nécessaire pour que l'angle φ_0 existe.

Il se pourrait que, pour des raisons d'ordre pratique, l'angle soit imposé d'avance. On pourra choisir alors la substance de la couche d'après la relation :

$$n_1^2 = \frac{n_0 n_2 \left[1 \pm \sqrt{1 - 4 \frac{n_0}{n_2} \sin^2 \varphi_0 \cos \varphi_0 \cos \varphi_2} \right]}{2 \cos \varphi_0 \cos \varphi_2}. \qquad (19.4)$$

Envisageons maintenant le cas de l'onde 1, qui est polarisée dans le plan d'incidence. La condition $r_{1_1} = r_{2_1}$ nous conduit ici à la condition :

$$\sin^2 \varphi_0 = \frac{n_1^4 - n_0^2 n_2^2}{n_0^2(2n_1^2 - n_0^2 - n_2^2)}. \qquad (19.5)$$

On vérifie facilement que seules les valeurs $n_1^2 \leqslant n_0 n_2$ conduisent à des solutions, car sinon $\sin^2 \varphi_0 < 0$. Evidemment, pour $n_1^2 = n_0 n_2$, on retrouve $\varphi = 0$. On peut résoudre (19.5) par rapport à n_1 et l'on trouve :

$$n_1^2 = n_0[n_0 \sin^2 \varphi_0 + n_2 \cos \varphi_0 \cos \varphi_2], \qquad (19.6)$$

mais ce cas n'est pas intéressant dans la pratique, étant données les substances que l'on sait déposer en couche mince. Dans le cas d'un

flint extra-dense, $n_2 = 1{,}75$, en prenant une couche d'indice $n_1 = 1{,}30$ (ce qui d'après les expériences que nous avons faites et qui sont décrites plus loin, correspond à de la cryolithe), on trouve d'après (19.5) un angle φ_0 d'environ 32°. Il n'y a donc que des cas très rares où l'on sait annuler le facteur de réflexion pour une radiation incidente polarisée dans le plan d'incidence.

On a utilisé jadis et on utilise encore parfois aujourd'hui [26] une lame de verre sous incidence brewstérienne pour polariser linéairement un faisceau de lumière incidente naturelle. On dispose ainsi d'un moyen simple et bon marché pour remplacer les nicols et qui a de plus l'avantage de permettre l'utilisation d'un grand champ. L'inconvénient de ce dispositif est sa faible luminosité. En effet, le facteur de réflexion pour l'onde 1 est, dans le cas de l'incidence brewstérienne, donné par la formule :

$$R_{0B} = \left(\frac{n_0^2 - n_2^2}{n_0^2 + n_2^2}\right)^2$$

ce qui, avec les verres dont on dispose $(1{,}5 < n_2 < 1{,}75)$ conduit à des valeurs de R_{0B} comprises entre 0,15 et 0,26 environ. Donc, après réflexion sous cette incidence, on ne retrouve que 7,5 o/o à 13 o/o de l'énergie incidente.

C'est dans le but d'augmenter la luminosité du dispositif qui vient d'être décrit, que nous avons préconisé l'utilisation des verres recouverts d'une couche mince transparente. En effet, pour l'incidence φ_0 déterminée par (19.3), et que nous désignerons par $\overline{\varphi}_0$, le facteur de réflexion $\overline{R}_{1\perp}$ pour l'onde 1 est donné par :

$$\overline{R}_{1\perp} = \left(\frac{n_1^2 \cos^2 \varphi_1 - n_0 n_2 \cos \varphi_0 \cos \varphi_2}{n_1^2 \cos^2 \varphi_1 + n_0 n_2 \cos \varphi_0 \cos \varphi_2}\right)^2$$

si l'épaisseur de la couche satisfait à la relation (19.1). Il faudra choisir l'indice n_1 de la couche de façon à avoir $\overline{R}_{1\perp} > R_{0B}$. Or ceci a lieu dès que $n_1 > n_2$, c'est-à-dire dès qu'on utilise pour la couche une substance plus réfringente que le support. Ceci se démontre analytiquement, mais il est inutile d'allonger cet exposé pour en donner la démonstration. D'autre part, $\overline{R}_{1\perp}$ est une fonction croissante de n_1 et de $\overline{\varphi}_0$. On aura donc intérêt à utiliser des substances aussi réfringentes que possible pour augmenter la luminosité de notre dispositif. La figure 3 indique les variations de $\overline{R}_{1\perp}$ avec n_1. Si l'on se souvient que l'oxyde de titane en couche mince a un indice de réfraction de l'ordre de 2 5, on constatera que ceci correspond à $\overline{R}_{1T} \backsim 0{,}80$, ce qui veut dire qu'après réflexion, on recueille 40 o/o de l'énergie incidente (le

maximum utilisable en polarisant linéairement un faisceau de lumière naturelle serait de 50 o/o).

Un inconvénient des couches minces est qu'elles ont une réflexion sélective, c'est-à-dire que leur facteur de réflexion est fonction de la longueur d'onde de la lumière incidente. Ceci est d'ailleurs vrai aussi pour le verre nu, car on sait que les indices des verres sont des fonctions de λ. Mais dans ce cas, étant donné la faible dispersion des verres, R_0 est pratiquement constant dans tout le spectre visible.

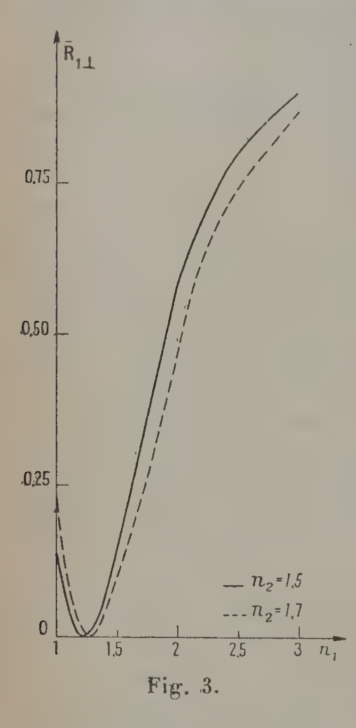


Fig. 3.

Il n'en est pas de même pour les verres recouverts d'une couche mince. Dans ce cas, en négligeant, comme nous l'avons déjà fait plus haut, la dispersion des indices de réfraction, on aura une bonne idée des résultats à espérer en étudiant la variation de R_{1} avec α_1. Nous n'étudierons pas ceci en détail, mais donnerons un exemple pour le cas d'une couche d'oxyde de titane déposée sur un verre d'indice $n_2 = 1,53$, et d'épaisseur $\alpha_1 = \pi$ pour $\lambda = 0,550\ \mu$ et une incidence $\varphi_0 = 74°25'30''$. $R_{1\parallel} = 0$ pour cette longueur d'onde, tandis qu'aux extrémités du spectre visible on a $R_{1\parallel} = 0,03$ pour $\lambda = 0,4\ \mu$ et $R_{1\parallel} = 0,02$ pour $\lambda = 0,8\ \mu$. En somme la variation de $R_{1\parallel}$ entre les deux extrémités du spectre pourrait être rendue inférieure à 0,025. D'autre part, $R_{1\perp}$ qui est de 0,787 pour $\lambda = 0,550\ \mu$ sera de 0,73 pour $\lambda = 0,4\ \mu$ et de 0,75 pour $\lambda = 0,8\ \mu$. On voit que les polariseurs ainsi construits seront utilisables assez bien dans tout le spectre visible. Pour les mesures de grande précision, il sera préférable d'avoir plusieurs verres traités avec des couches d'épaisseurs différentes. Ceci ne présente pas de difficulté pratique, surtout que le prix de revient de telles lames est très bas.

Le procédé que nous venons de décrire pour polariser linéairement un faisceau de lumière naturelle présente un principal inconvénient : il dévie le faisceau incident. Le problème serait resolu si l'on pouvait utiliser une lame mince par transmission. Dans ce cas encore, il faut en somme améliorer une solution connue depuis longtemps : la pile de glaces. Cette solution est très médiocre car un empilement de 12 lames donne un degré de polarisation d'à peine 96 o/o. Nous

avons vu qu'en traitant convenablement le support on peut avoir à la fois $R_{1\parallel} = 0$ et $R_{1\perp}$ assez élevé. Puisque $R_1 + T_1 = 1$ il s'ensuit que, dans ce cas, $T_{1\parallel} = 1$, tandis que $T_{1\perp}$ est petit. Le degré de polarisation pour la lumière transmise par une couche mince dans ces conditions sera :

$$P = \frac{T_{1\parallel} - T_{1\perp}}{T_{1\parallel} + T_{1\perp}} = \frac{1 - T_{1\perp}}{1 + T_{1\perp}}$$

et il sera d'autant plus grand que $T_{1\perp}$ est plus petit. Or ceci correspond justement aux conditions optimum trouvées dans le cas des polariseurs par réflexion ($R_{1\perp}$ aussi grand que possible).

Dans le cas que nous avons déjà examiné, d'une couche d'oxyde de titane ($n_1 = 2{,}5$) sur du verre ($n_2 = 1{,}53$), on a trouvé $\overline{R}_{1\perp} = 0{,}8$ et, par conséquent :

$$P = \frac{1 - 0.2}{1 + 0{,}2} = \frac{0{,}8}{1{,}2} \simeq 0{,}67.$$

Comme dans le cas des piles de glaces, P augmente très rapidement avec le nombre des surfaces traitées. Pour une lame de verre traitée sur les deux faces et assez épaisse pour qu'on puisse supposer qu'il n'y a pas d'interférence dans la lame, on a :

$$P = \frac{1 - 0{,}04}{1 + 0{,}04} = \frac{0{,}96}{1{,}04} \simeq 0{,}92$$

et pour deux lames recouvertes d'oxyde de titane sur les deux faces et parallèles entre elles, P = 99,7 o/o.

On a ainsi une solution bonne et peu coûteuse du problème qui consiste à polariser linéairement un faisceau de lumière incidente naturelle. Nous n'insisterons pas sur les variations de P avec la longueur d'onde, dont la discussion est basée sur celle que nous avons donnée dans le cas de la réflexion. A titre d'exemple, indiquons que dans le cas de deux lames traitées sur les deux faces avec de l'oxyde de titane, P passe de 99,7 o/o au milieu du spectre visible, à 99,3 o/o aux extrémités du même spectre. D'une façon générale, on peut remarquer que si la solution par réflexion est meilleure (parfaite) lorsqu'on travaille en lumière monochromatique, celle par transmission sera meilleure lorsqu'on utilise une certaine étendue spectrale. Ce raisonnement ne tient pas compte de la sensibilité spectrale du récepteur qui est utilisé avec notre dispositif. Celle-ci intervient d'une façon bien connue chaque fois qu'on utilise un rayonnement non monochromatique. En choisissant convenablement la longueur d'onde pour laquelle on calcule le polariseur, c'est-à-dire en tenant compte de la sensibilité spectrale du récepteur qui lui est associé, on diminuera sensiblement son effet achromatique.

Nous nous sommes étendus assez longuement sur l'utilisation des couches minces comme polariseurs. C'est parce que cette application

nous paraît destinée à être généralisée dans les mesures polarimétriques. La réalisation des lames traitées est très facile. La meilleure façon de déterminer avec précision l'épaisseur de la couche pendant l'évaporation de la substance serait de l'éclairer avec une lumière monochromatique polarisée perpendiculairement au plan d'incidence, et arrivant sous l'incidence calculée. On arrêtera l'opération lorsque la surface traitée ne réfléchit plus de lumière. Cette méthode paraît être plus précise que celle qui consiste à déterminer l'épaisseur optique de la couche d'après sa couleur en réflexion normale et avec une lumière incidente blanche. Etant donné qu'on peut traiter des surfaces assez grandes, on aura un champ utilisable assez grand, malgré la grande inclinaison des lames sur le faisceau incident.

Nous avons vu au début de ce paragraphe qu'une couche mince en incidence oblique polarise elliptiquement une vibration incidente rectiligne. Il nous a fallu choisir une certaine épaisseur particulière de la couche pour que ceci n'ait pas lieu. Examinons donc ce qui se passe dans le cas général. Pour rendre plus intuitives les propriétés d'une couche mince transparente sur support transparent en incidence oblique, on peut dire qu'elle se comporte du point de vue optique comme un cristal uniaxe dont les axes optiques seraient la normale à la surface et la trace du plan d'incidence sur celle-ci.

Supposons que l'onde incidente soit polarisée linéairement, le vecteur $\vec{E}$ faisant un angle de 45° avec le plan d'incidence. La vibration réfléchie sera caractérisée par la différence de phase $\Delta_r = \delta_{r\|} - \delta_{r\perp}$ entre ses composantes suivant le plan d'incidence et perpendiculairement à celui-ci et par le rapport $\operatorname{tg}\Psi_r$ des amplitudes de ses mêmes composantes, $\operatorname{tg}\Psi_r = |\,{}_1r_{\|}/{}_1r_{\perp}\,|$.

Ces quantités se calculent à partir des formules (18.1) et (18.3). Nous poserons avec Vašiček [27] pour simplifier l'écriture :

$$\left\{\begin{aligned} A &= r_{1\|}(1 + r_{2\|}^2) + r_{2\|}(1 + r_{1\|}^2)\cos\alpha_1, \\ A' &= r_{1\perp}(1 + r_{2\perp}^2) + r_{2\perp}(1 + r_{1\perp}^2)\cos\alpha_1, \\ B &= r_{2\|}(1 - r_{1\|}^2)\sin\alpha_1, \\ B' &= -r_{2\perp}(1 - r_{1\perp}^2)\sin\alpha_1, \end{aligned}\right. \tag{19.7}$$

et l'on en déduit, puisque d'après (18.3) :

$$\operatorname{tg}\delta_{r\|} = \frac{B}{A} \qquad \operatorname{tg}\delta_{r\perp} = -\frac{B'}{A'}$$

que l'on a :

$$\operatorname{tg}\Delta_r = \operatorname{tg}(\delta_{r\|} - \delta_{r\perp}) = \frac{\operatorname{tg}\delta_{r\|} - \operatorname{tg}\delta_{r\perp}}{1 + \operatorname{tg}\delta_{r\|}\cdot\operatorname{tg}\delta_{r\perp}} = \frac{\dfrac{B}{A} + \dfrac{B'}{A'}}{1 - \dfrac{BB'}{AA'}} = \frac{AB' + A'B}{AA' - BB'} \tag{19.8}$$

D'autre part, on écrira que :

$$\operatorname{tg} \Psi_r = \sqrt{\frac{R_{1\parallel}}{R_{1\perp}}}.$$

Dans le cas de l'incidence normale, on a évidemment $A = A'$ et $B = B'$, donc $\Delta_r = 0$, ce qui constitue une vérification de la formule (19.8). Dans le cas de l'incidence rasante ($\varphi_0 = 90^\circ$) $r_{1\parallel} = - r_{1\perp} = 1$ et, par conséquent, d'après (19.7) :

$$B = B' = 0, \qquad A = 1 + r_{2\parallel}^2 + 2r_{2\parallel} \cos \alpha_1 \qquad A' = -\left(1 + r_{2\perp}^2 + \cos \alpha_1\right)$$

ce qui montre que $\Delta_r = m\pi$. D'une façon plus précise, on peut dire que lorsque φ_0 varie de 0 à $\pm \pi/2$, Δ_r varie de 0° à $\pm \pi$. D'autre part, lorsque $\varphi_0 = 0^\circ$ ou 90°, $R_{1\parallel} = R_{1\perp}$ et, par conséquent, $\operatorname{tg} \Psi_r = 1$, $\Psi_r = 45^\circ + m\pi$.

Lorsqu'une couche mince transparente sur support transparent est utilisée par transmission, il se produit un phénomène analogue au précédent, c'est-à-dire qu'ici encore une onde polarisée linéairement est transformée en une autre possédant une polarisation elliptique. Supposons que l'onde incidente soit polarisée linéairement, comme dans le cas de la réflexion que nous venons d'envisager, c'est-à-dire que $\vec{E}$ fait un angle de 45° avec le plan d'incidence. Alors, en définissant de manière analogue $\Delta_t = \delta_{t\parallel} - \delta_{t\perp}$ et $\operatorname{tg} \Psi_t = \left| {}_1t_{\parallel}/{}_1t_{\perp} \right|$, on voit sans difficulté que :

$$\operatorname{tg} \Delta_t = \frac{(r_{1\parallel} r_{2\parallel} - r_{1\perp} r_{2\perp}) \sin \alpha_1}{1 + r_{1\parallel} r_{2\parallel} r_{1\perp} r_{2\perp} + (r_{1\parallel} r_{2\parallel} + r_{1\perp} r_{2\perp}) \cos \alpha_1} \tag{19.9}$$

tandis que :

$$\operatorname{tg} \Psi_t = \sqrt{\frac{T_{1\parallel}}{T_{1\perp}}}.$$

Ici, contrairement à ce que nous constations tout à l'heure Δ_t varie entre la valeur 0 pour $\varphi_0 = 0^\circ$ et une valeur en général différente de $\pm \pi$ pour $\varphi_0 = 90^\circ$. D'une façon plus précise, on a, pour une onde en incidence rasante ($\varphi_0 = 90^\circ$) :

$$\operatorname{tg} \Delta_t = \frac{\left(n_1^2 - n_2^2\right) \sqrt{\left(n_1^2 - n_0^2\right)\left(n_2^2 - n_0^2\right)} . \sin \alpha_1}{2n_1^2 n_2^2 - n_0^2\left(n_1^2 + n_2^2\right) + n_0^2\left(n_1^2 - n_2^2\right) \cos \alpha_1} \tag{19.10}$$

avec, naturellement, $\alpha_1 = 4\pi d_1 \sqrt{n_1^2 - n_0^2}/\lambda$. On peut avoir, évidemment, $\operatorname{tg} \Delta_t = 0$ si $n_1 = n_0$ ou $n_1 = n_2$, car ceci équivaut à la suppression de la couche mince. La même valeur de $\operatorname{tg} \Delta_t$ sera obtenue aussi si l'épaisseur de la couche est telle que $\alpha_1 = m\lambda/4\sqrt{n_1^2 - n_0^2}$ (m entier positif quelconque).

20. Incidence oblique (réflexion totale). — On peut faire très simplement la théorie d'une couche mince en réflexion totale, en suivant une méthode que nous avons indiquée [28].

Nous partirons encore des formules (17.3) et (17.4) donnant les expressions de ${}_1r$ et de ${}_1t$ en fonction des coefficients de réflexion et de transmission de Fresnel, ainsi que de α_1 :

$$ {}_1r = \frac{r_1 e^{i\alpha_1} + r_2}{e^{i\alpha_1} + r_1 r_2} \tag{17.3} $$

$$ {}_1t = \frac{t_1 t_2 e^{i\frac{\alpha_1}{2}}}{e^{i\alpha_1} + r_1 r_2}. \tag{17.4} $$

Nous supposerons d'abord qu'il y a réflexion totale seulement à l'intérieur de la lame, c'est-à-dire que l'on a $\frac{n_0 \sin \varphi_0}{n_1} > 1$, tandis que $\frac{n_0 \sin \varphi_0}{n_2} < 1$. D'après une remarque faite dans la première partie de ce travail, les expressions des coefficients de Fresnel, déduites de la théorie électromagnétique de la lumière, restent valables, à condition de tenir compte des quantités imaginaires qui s'introduisent, puisque ces coefficients sont obtenus uniquement à la suite d'opérations linéaires.

Avec nos hypothèses, la relation des sinus donne pour $\sin \varphi_1$ une valeur supérieure à l'unité. Or, dans nos formules n'entre que la quantité $\cos \varphi_1 = \sqrt{1 - \sin^2 \varphi_1}$, qui est imaginaire pure. Nous poserons :

$$ n_1 \cos \varphi_1 = i\sqrt{n_0^2 \sin^2 \varphi_0 - n_1^2} = i\gamma_1, \tag{20.1} $$

et :

$$ \alpha_1 = \frac{4\pi}{\lambda} n_1 d_1 \cos \varphi_1 = i \frac{4\pi}{\lambda} \gamma_1 d_1 = i a_1. \tag{20.2} $$

Reprenons les expressions des r_i données plus haut et cherchons comment elles se transforment dans notre cas. Un calcul facile montre que :

$$ r_{1\perp} = \frac{n_0 \cos \varphi_0 - i\gamma_1}{n_0 \cos \varphi_0 + i\gamma_1} = e^{i\delta_{1\perp}} \quad \text{avec :} \quad \operatorname{tg} \frac{\delta_{1\perp}}{2} = - \frac{\gamma_1}{n_0 \cos \varphi_0}, \tag{20.3a} $$

$$ r_{2\perp} = \frac{i\gamma_1 - n_2 \cos \varphi_2}{i\gamma_1 + n_2 \cos \varphi_2} = e^{i\delta_{2\perp}} \quad \text{avec :} \quad \operatorname{tg} \frac{\delta_{2\perp}}{2} = - \frac{\gamma_1}{n_2 \cos \varphi_2}, \tag{20.3b} $$

$$ r_{1\parallel} = \frac{n_1^2 \cos \varphi_0 - i n_0 \gamma_1}{n_1^2 \cos \varphi_0 + i n_0 \gamma_1} = e^{i\delta_{1\parallel}} \quad \text{avec :} \quad \operatorname{tg} \frac{\delta_{1\parallel}}{2} = - \frac{n_0 \gamma_1}{n_1^2 \cos \varphi_0}, \tag{20.3c} $$

$$ r_{2\parallel} = \frac{i n_2 \gamma_1 - n_1^2 \cos \varphi_2}{i n_2 \gamma_1 + n_1^2 \cos \varphi_2} = e^{i\delta_{2\parallel}} \quad \text{avec :} \quad \operatorname{tg} \frac{\delta_{2\parallel}}{2} = - \frac{n_2 \gamma_1}{n_1^2 \cos \varphi_2}. \tag{20.3d} $$

Il faudra se rappeler, lorsqu'on fait des calculs numériques, que $\delta_{1\perp}$ et $\delta_{2\parallel}$ sont dans le 4ᵉ quadrant, tandis que $\delta_{2\perp}$ et $\delta_{1\parallel}$ sont dans le 2ᵉ quadrant. C'est pour avoir tous les angles compris entre o et π, que nous avions posé dans le travail cité plus haut ([28]), $r_{1\parallel}$ et $r_{2\perp}$ avec des signes différents de $r_{1\perp}$ et $r_{2\parallel}$. Ici, nous rétablissons la symétrie complète des formules.

Compte tenu des résultats que nous venons de trouver (qui sont d'ailleurs presque classiques ; seules les formules donnant les $r_{2\perp}$ et $r_{2\parallel}$ n'étaient pas connues, mais leur établissement est absolument analogue à celui des formules connues donnant $r_{1\parallel}$ et $r_{1\perp}$), on déduit de (17.3) que :

$$_{1}r = \frac{e^{-a_1 + i\delta_1} + e^{i\delta_2}}{e^{-a_1} + e^{i(\delta_1+\delta_2)}} \tag{20.4}$$

et par conséquent :

$$R_1 = |\,_{1}r\,|^2 = \frac{e^{-2a_1} + 1 + 2e^{-a_1}\cos(\delta_1 - \delta_2)}{e^{-2a_1} + 1 + 2e^{-a_1}\cos(\delta_1 + \delta_2)} \tag{20.5}$$

$$\operatorname{tg}\delta_r = \frac{(e^{-2a_1} - 1)\sin\delta_1}{2e^{-a_1}\cos\delta_2 + (1 + e^{-2a_1})\cos\delta_1}. \tag{20.6}$$

On vérifie que R_1 donne le facteur de réflexion des milieux o et 2 au contact lorsqu'on fait $d_1 = 0$ (c'est-à-dire qu'alors $a_1 = 0$), tandis que dans le même cas $\delta_r = 0$ ou π. Les variations de R_1 et de δ_r avec l'épaisseur sont dues aux exponentielles. Elles sont donc assez rapides. Pratiquement, $R_1 \doteq 1$ dès que $e^{-a_1} = 0{,}01$, c'est-à-dire que, pratiquement, il y a réflexion totale à partir d'une épaisseur de la couche donnée par la relation :

$$d_1 = \frac{0.37}{\gamma_1}\lambda. \tag{20.7}$$

Le déphasage de l'onde par réflexion, δ_r, sera alors approximativement égal à δ_1, c'est-à-dire que tout se passe alors à peu près comme si la couche était infiniment épaisse.

La relation (20.7) permet de tirer quelques conclusions, qui sont d'ailleurs presque intuitives. L'épaisseur à partir de laquelle une couche mince se comporte comme si elle était pratiquement épaisse est d'autant plus petite que la différence entre l'indice de réfraction du premier milieu et celui de la couche est plus grande et que l'angle d'incidence de l'onde est plus grand. Cette épaisseur est, d'autre part, proportionnelle à la longueur d'onde de la lumière incidente, et croît lorsque λ croît. Une couche mince qui réfléchit parfaitement dans le visible réfléchira beaucoup moins dans l'infrarouge.

Examinons maintenant comment se comporte par transmission une couche mince transparente dans laquelle se propagent des ondes évanescentes. Pour avoir les facteurs de transmission, il suffit de se rappeler qu'elle n'est pas absorbante et que l'on a, par conséquent, la

relation $R_1 + T_1 = 1$, ce qui, compte tenu de (20.5), nous donnera la valeur de T_1. Mais nous voulons connaître aussi le déphasage δ_t introduit par la traversée de la couche. Pour cela il faut évaluer ${}_1t$, ce qui exige la connaissance des coefficients de Fresnel t_1 et t_2 Dans le cas de l'onde 1, nous avons remarqué déjà que l'on a $t_i = 1 + r_i$, tandis que pour l'onde 2, cette relation est vraie si l'on envisage le vecteur champ magnétique $\vec{H}$. Puisque l'on a la relation :

$$\sqrt{\varepsilon}E = \sqrt{\mu}H$$

entre les amplitudes des champs électrique et magnétique, une fois déterminé le coefficient de transmission de la lame pour l'onde magnétique, il suffira de multiplier le résultat par $\sqrt{\varepsilon_0\mu_2/\varepsilon_2\mu_0}$ (ou, dans le cas optique, par n_0/n_2) pour avoir le coefficient ${}_1t$ pour le champ électrique. Reprenons donc la formule (17.4), et rappelons-nous les expressions (20.3) des r_i ainsi que la relation $t_i = 1 + r_i$ on obtient :

$${}_1t_\perp = \frac{(1 + e^{i\delta_{1\perp}})(1 + e^{i\delta_{2\perp}})e^{-\frac{a_1}{2}}}{e^{-a_1} + e^{i(\delta_{1\perp}+\delta_{2\perp})}} \tag{20.8a}$$

$${}_1t_\parallel = \frac{n_0}{n_2}\frac{(1 + e^{i\delta_{1\parallel}})(1 + e^{i\delta_{2\parallel}})e^{-\frac{a_1}{2}}}{e^{-a_1} + e^{i(\delta_{1\parallel}+\delta_{2\parallel})}} \tag{20.8b}$$

ce qui conduit, pour δ_t, à la formule unique, valable pour les deux ondes :

$$\operatorname{tg}\delta_t = \frac{e^{-a_1} - 1}{e^{-a_1} + 1}\operatorname{tg}\frac{\delta_1 + \delta_2}{2}. \tag{20.9}$$

Donnons aussi l'expression de T_1 ; il s'écrit :

$$T_1 = \frac{-4e^{-a_1}\sin\delta_1\sin\delta_2}{e^{-2a_1} + 1 + 2e^{-a_1}\cos(\delta_1 + \delta_2)}. \tag{20.10}$$

D'après ce que nous avons dit plus haut, $\sin\delta_1$ et $\sin\delta_2$ sont toujours de signes contraires, et, par conséquent, T_1 est bien une quantité toujours positive. On vérifiera aussi que lorsque $d_1 = 0$, $\operatorname{tg}\delta_t = 0$ tandis que T_1 prend la valeur donnée par les formules de Fresnel pour le passage du premier au dernier milieu.

Les calculs relatifs à une couche mince en réflexion totale sont donc aussi simples que ceux relatifs à la même couche en réflexion vitreuse ordinaire. On peut discuter facilement les variations de T_1 (et donc aussi de $R_1 = 1 - T_1$), δ_r et δ_t avec l'épaisseur de la couche ou avec la fréquence de l'onde incidente (Dans ce dernier cas, on supposera que les indices de réfraction des divers milieux ne présentent pas de dispersion). On remarquera que a_1 est une quantité proportionnelle, à la fois à l'épaisseur d_1 de la couche et à la fréquence $f = c/\lambda$ de

l'onde incidente. Il s'ensuit que $\partial T_1/\partial d_1$ et $\partial T_1/\partial f$ sont proportionnelles entre elles et proportionnelles aussi à $\partial T_1/\partial a_1$ avec un coefficient de proportionnalité qui est un nombre positif. Or :

$$\frac{\partial T_1}{\partial a_1} = \frac{A e^{-2a_1}(e^{-a_1} - 1)}{(e^{-2a_1} + 2Be^{-a_1} + 1)^2} \tag{20.11}$$

avec :

$A = -4 \sin \delta_1 \sin \delta_2$ (quantité toujours positive), $\quad B = \cos(\delta_1 + \delta_2)$.

Il s'ensuit que $\partial T_1/\partial a_1$ est une quantité toujours négative (nulle pour $a_1 = 0$ et pour $a_1 = \infty$), donc T_1 décroît lorsque d_1 et f augmentent. Par conséquent les courbes donnant les variations de T_1 avec d_1 ou avec λ doivent avoir l'aspect que montrent les figures 4 et 5.

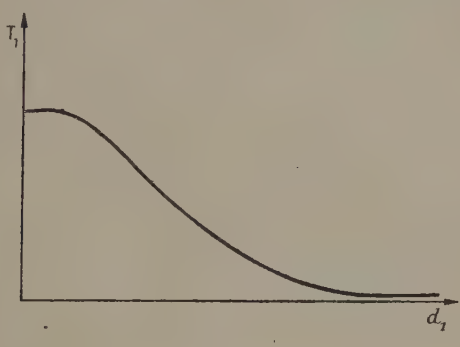


Fig. 4.

Il y aura un point d'inflexion de la courbe quelque part. Pour le trouver, on écrira que $\partial^2 T_1/\partial a_1^2 = 0$. On a :

$$\frac{\partial^2 T_1}{\partial a_1^2} = \frac{A e^{-a_1}(e^{-4a_1} - 2Be^{-3a_1} - 6e^{-2a_1} - 2Be^{-a_1} + 1)}{(e^{-2a} + 2Be^{-a_1} + 1)^3} \tag{20.12}$$

et tout revient à chercher la racine comprise entre 0 et 1 de :

$$x^4 - 2Bx^3 - 6x^2 - 2Bx + 1 = 0 \tag{20.13}$$

qui est une équation réciproque. La résolution ne présente pas de difficulté particulière. On trouve pour e^{-a_1} la valeur suivante :

$$e^{-a_1} = \frac{1}{2}\left(C \pm \sqrt{C^2 - 4}\right) \quad \text{avec :} \quad C = -B \pm \sqrt{B^2 + 8}. \tag{20.14}$$

On choisira les signes de façon à avoir $0 < e^{-a_1} < 1$.

On peut étudier de la même façon les variations de δ_r donné par (20.6) avec a_1. On trouve que :

$$\left.\begin{aligned}\frac{d\delta_r}{da_1} = \frac{-2e^{-a_1}\sin\delta_1\cos^2\delta_1}{[2e^{-a_1}\cos\delta_2 + (1+e^{-2a_1})\cos\delta_1]^2} \\ [(1+e^{-2a_1})\cos\delta_2 + 2e^{-a_1}\cos\delta_1]\end{aligned}\right\} \quad (20.15)$$

Puisque δ_1 est dans le 4e quadrant, le dernier crochet est multiplié par une quantité toujours positive. Pour avoir les maxima ou minima (s'ils existent) de δ_r, il faut annuler le crochet ce qui conduit à résoudre une équation du second degré en $x = e^{-a_1}$ et à chercher ses racines comprises entre o et 1. Or, puisque le produit des racines de cette équation est un et que leur somme est positive (c'est $-2\cos\delta_1/\cos\delta_2$), il s'ensuit que, s'il y a des racines, il y en aura une inférieure à l'unité, donc que δ_r passera par un extremum.

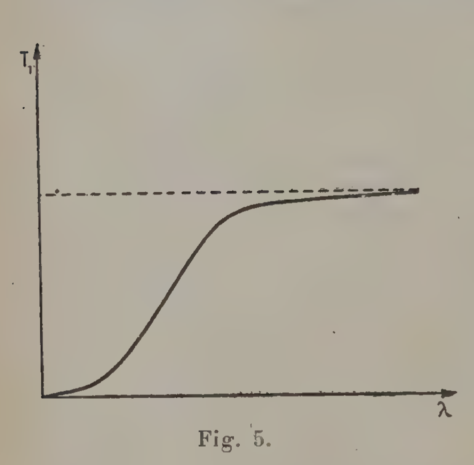


Fig. 5.

Nous ne discuterons pas en détail la question. On arrive au résultat suivant :

a) $n_0 > n_2$. Il y a (aussi bien pour l'onde 1 que pour l'onde 2) une valeur de a_1 qui annule δ'_r.

b) $n_0 = n_2$. Alors $\delta_1 = \delta_2 + \pi$ et $\delta_r = 0$ pour $a_1 = 0$.

c) $n_0 < n_2$. Ne s'annule jamais et garde toujours le même signe ; elle est toujours négative, donc δ_r est une fonction décroissante de a_1.

Dans tous les cas, δ_r tend asymptotiquement vers δ_1 lorsque a_1 augmente indéfiniment.

L'étude analogue de δ_t est encore plus simple, car elle dépend de a_1 par l'intermédiaire de la quantité $(e^{-a_1} - 1)(e^{-a_1} + 1)$. D'une façon plus précise, on peut dire que δ_t passe de la valeur zéro qu'elle a pour $a_1 = 0$ asymptotiquement vers la valeur $(\delta_1 + \delta_2)/2$ obtenue lorsque $a_1 = \infty$. Nous ne nous attarderons pas plus longtemps sur cette question, rappelant simplement que nous l'avions annoncée dans la Note déjà citée [28].

Signalons, avant de terminer ce paragraphe, deux applications intéressantes d'une couche mince en réflexion totale : la réalisation des filtres passe-bas et passe-haut et de lames pouvant remplacer les lames quart d'onde cristallines.

Les filtres passe-haut seront particulièrement intéressants pour des études faites dans l'infrarouge lorsqu'on désire supprimer toutes les radiations au-dessous d'une certaine longueur d'onde. Ils sont basés simplement sur la forme de la courbe représentative de $T_1(\lambda)$. Pratiquement, le problème est assez difficile à résoudre, car il faudrait avoir des substances transparentes dans la région que l'on étudie.

Une couche mince transparente en réflexion totale introduit une différence de phase de 90° entre les composantes de la vibration incidente situées dans le plan d'incidence et normalement à celui-ci chaque fois que la relation :

$$\operatorname{tg}\left(\frac{\delta_{1\perp}+\delta_{2\perp}}{2}\right)\cdot\operatorname{tg}\left(\frac{\delta_{1\parallel}+\delta_{2\parallel}}{2}\right)=\left(\frac{e^{-a_1}+1}{e^{-a_1}-1}\right)^2$$

est vérifiée. Cette relation peut être satisfaite dans de très nombreuses circonstances. On aura ainsi un dispositif analogue à une lame quart d'onde dont les axes auraient les directions des deux vibrations que nous venons d'envisager. On peut choisir les substances et l'angle d'incidence φ_0 de façon à avoir une énergie transmise assez importante De toute façon, il faut rappeler que les deux vibrations principales ont leurs amplitudes modifiées dans des rapports différents.

21. Incidence oblique (réflexion limite). — Nous supposerons maintenant que l'angle d'incidence φ_0 dans le premier milieu est tel qu'il y ait réflexion limite à la surface de séparation des milieux d indices n_0 et n_1. On a donc $n_0 \sin \varphi_0 = n_1$. Pour avoir les formules relatives à ce cas, il faut étudier ce que deviennent les expressions (17.3) et (17.4), qui sont de la forme O/O. Nous partirons d'un angle $\varphi_0 - d\varphi$ dans le premier milieu et l'on prendra $\sqrt{d\varphi}$ comme infiniment petit principal. Alors :

$$n_1 \cos \varphi_1 = \sqrt{n_1^2 - n_0^2 \sin^2(\varphi_0 - d\varphi)} = \sqrt{2n_0^2 \sin \varphi_0 \cos \varphi_0 d\varphi} = a,$$
$$n_0 \cos(\varphi_0 - d\varphi) = n_0 \cos \varphi_0,$$

et par conséquent :

$$r_{1\perp} = \frac{n_0 \cos \varphi_0 - a}{n_0 \cos \varphi_0 + a}, \qquad r_{2\perp} = \frac{a - n_2 \cos \varphi_2}{a + n_2 \cos \varphi_2},$$

$$e^{i\alpha_1} = 1 + i4\pi \frac{d_1}{\lambda} a = 1 + i4\pi x a \qquad \text{en posant } x = \frac{d_1}{\lambda},$$

$$t_{1\perp} = 1 + r_{1\perp} = \frac{2n_0 \cos \varphi_0}{n_0 \cos \varphi_0 + a}, \qquad t_{2\perp} = 1 + r_{2\perp} = \frac{2a}{a + n_2 \cos \varphi_2}.$$

En portant ces valeurs de r_i, t_i et $e^{i\alpha_1}$ dans (17.3) et (17.4), on trouve immédiatement que :

$$_1r_\perp = \frac{n_0 \cos \varphi_0 - n_2 \cos \varphi_2 + i2\pi x n_0 n_2 \cos \varphi_0 \cos \varphi_2}{n_0 \cos \varphi_0 + n_2 \cos \varphi_2 + i2\pi x n_0 n_2 \cos \varphi_0 \cos \varphi_2}, \tag{21.1}$$

$$_1t_\perp = \frac{2n_0 \cos \varphi_0}{n_0 \cos \varphi_0 + n_2 \cos \varphi_2 + i2\pi x n_0 n_2 \cos \varphi_0 \cos \varphi_2}. \tag{21.2}$$

Ecrivons les expressions des facteurs de réflexion $R_{1\perp}$ et de transmission $T_{1\perp}$, ainsi que celles des déphasages par réflexion $\delta_{r\perp}$ et par transmission $\delta_{t\perp}$:

$$R_{1\perp} = \frac{(n_0 \cos \varphi_0 - n_2 \cos \varphi_2)^2 + 4\pi^2 x^2 n_0^2 n_2^2 \cos^2 \varphi_0 \cos^2 \varphi_2}{(n_0 \cos \varphi_0 + n_2 \cos \varphi_2)^2 + 4\pi^2 x^2 n_0^2 n_2^2 \cos^2 \varphi_0 \cos^2 \varphi_2}, \tag{21.3}$$

$$T_{1\perp} = \frac{4 n_0 n_2 \cos \varphi_0 \cos \varphi_2}{(n_0 \cos \varphi_0 + n_2 \cos \varphi_2)^2 + 4\pi^2 x^2 n_0^2 n_2^2 \cos^2 \varphi_0 \cos^2 \varphi_2} = 1 - R_{1\perp}, \tag{21.4}$$

$$\operatorname{tg} \delta_{r\perp} = \frac{4\pi x n_0 n_2^2 \cos \varphi_0 \cos^2 \varphi_2}{n_0^2 \cos^2 \varphi_0 - n_2^2 \cos^2 \varphi_2 + 4\pi^2 x^2 n_0^2 n_2^2 \cos^2 \varphi_0 \cos^2 \varphi_2}, \tag{21.5}$$

$$\operatorname{tg} \delta_{t\perp} = \frac{-2\pi x n_0 n_2 \cos \varphi_0 \cos \varphi_2}{n_0 \cos \varphi_0 + n_2 \cos \varphi_2}. \tag{21.6}$$

Les calculs sont tout à fait analogues dans le cas où le vecteur électrique est dans le plan d'incidence. On a :

$$r_{1\parallel} = \frac{n_1^2 \cos \varphi_0 - a n_0}{n_1^2 \cos \varphi_0 + a n_0} \qquad r_{2\parallel} = \frac{n_2 a - n_1^2 \cos \varphi_2}{n_2 a + n_1^2 \cos \varphi_2},$$

$$t_{1\parallel} = \frac{n_0}{n_1}(1 + r_{1\parallel}) = \frac{2 n_0 n_1 \cos \varphi_0}{n_1^2 \cos \varphi_0 + a n_0}, \qquad t_{2\parallel} = \frac{n_1}{n_2}(1 + r_{2\parallel}) = \frac{2 n_1 a}{n_2 a + n_1^2 \cos \varphi_2},$$

d'où les expressions suivantes des coefficients de réflexion et de transmission :

$${}_1r_{\parallel} = \frac{n_2 \cos \varphi_0 - n_0 \cos \varphi_2 + i 2\pi x n_1^2 \cos \varphi_0 \cos \varphi_2}{n_2 \cos \varphi_0 + n_0 \cos \varphi_2 + i 2\pi x n_1^2 \cos \varphi_0 \cos \varphi_2}, \tag{21.7}$$

$${}_1t_{\parallel} = \frac{2 n_0 \cos \varphi_0}{n_2 \cos \varphi_0 + n_0 \cos \varphi_2 + i 2\pi x n_1^2 \cos \varphi_0 \cos \varphi_2}. \tag{21.8}$$

On déduit de là les formules suivantes :

$$R_{1\parallel} = \frac{(n_0 \cos \varphi_2 - n_2 \cos \varphi_0)^2 + 4\pi^2 x^2 n_1^4 \cos^2 \varphi_0 \cos^2 \varphi_2}{(n_0 \cos \varphi_2 + n_2 \cos \varphi_0)^2 + 4\pi^2 x^2 n_1^4 \cos^2 \varphi_0 \cos^2 \varphi_2}, \tag{21.9}$$

$$T_{1\parallel} = \frac{4 n_0 n_2 \cos \varphi_0 \cos \varphi_2}{(n_0 \cos \varphi_2 + n_2 \cos \varphi_0)^2 + 4\pi^2 x^2 n_1^4 \cos^2 \varphi_0 \cos^2 \varphi_2}, \tag{21.10}$$

$$\operatorname{tg} \delta_{r\parallel} = \frac{4\pi x n_0 n_1^2 \cos \varphi_0 \cos^2 \varphi_2}{(n_0 \cos \varphi_2 + n_2 \cos \varphi_0)^2 + 4\pi^2 x^2 n_1^4 \cos^2 \varphi_0 \cos^2 \varphi_2}, \tag{21.11}$$

$$\operatorname{tg} \delta_{t\parallel} = \frac{-2\pi x n_1^2 \cos \varphi_0 \cos \varphi_2}{n_0 \cos \varphi_2 + n_2 \cos \varphi_0}. \tag{21.12}$$

Les formules relatives à l'onde réfléchie sont équivalentes à celles données par de Mallemann et Suhner [29], qui n'en donnent d'ailleurs pas la démonstration dans leur article. Les formules relatives à l'onde transmise me paraissent être inédites.

On peut remplacer dans ces formules les cosinus par leurs expressions en fonction des indices de réfraction des divers milieux en tenant compte des relations suivantes :

$$n_0 \cos \varphi_0 = \sqrt{n_0^2 - n_1^2}, \qquad n_2 \cos \varphi_2 = \sqrt{n_2^2 - n_1^2}.$$

On étudiera facilement les variations des facteurs de réflexion et des déphasages avec $x = d_1/\lambda$. (20.3) et (20.9) montrent que l'on a :

$$R_1 = \frac{A + Cx^2}{B + Cx^2},$$

en posant :

$$A = (n_0 \cos \varphi_0 - n_2 \cos \varphi_2)^2, \quad B = (n_0 \cos \varphi_0 + n_2 \cos \varphi_2)^2,$$
$$C = 4\pi^2 n_0^2 n_2^2 \cos^2 \varphi_0 \cos^2 \varphi_2. \qquad \text{(onde 1)}$$

$$A = (n_0 \cos \varphi_2 - n_2 \cos \varphi_0)^2, \quad B = (n_0 \cos \varphi_2 + n_2 \cos \varphi_0)^2,$$
$$C = 4\pi^2 n_1^4 \cos^2 \varphi_0 \cos^2 \varphi_2. \qquad \text{(onde 2)}$$

On en déduit que :

$$\frac{dR_1}{dx} = \frac{2C(B - A)x}{(B + Cx^2)^2} > 0,$$

donc R_1 est une fonction régulièrement croissante avec l'épaisseur de la couche, comme dans le cas de la réflexion totale. Elle part de la valeur A/B qui est le facteur de réflexion lorsque les deux milieux d'indices n_0 et n_2 sont au contact et tend asymptotiquement vers la valeur 1. Puisque la tangente à l'origine est horizontale comme l'asymptote, il y a un point d'inflexion. Pour le trouver, cherchons l'expression de la dérivée seconde de R_1. On a :

$$\frac{d^2R_1}{dx^2} = \frac{2C(B - A)(B - 3Cx^2)}{(B + Cx^2)^3}$$

l'abscisse du point d'inflexion est donc :

$$x = \sqrt{\frac{B}{3C}}. \qquad (21.15)$$

La valeur de R_1 en ce point est :

$$R_1 = \frac{3A + B}{4B}$$

et si l'on remarque que $A/B = R_0$, facteur de réflexion pour les milieux n_0 et n_2 au contact, il s'ensuit que :

$$R_1 = \frac{1}{4}(1 + 3R_0) = \frac{1}{4}[1 + 3(1 - T_0)] = 1 - \frac{3T_0}{4}$$

donc, au point d'inflexion de la courbe représentative de T_1 en fonction de x, le facteur de transmission a les trois quarts de la valeur qu'il aurait s'il n'y avait pas de couche.

Envisageons maintenant les déphasages par réflexion δ_r. On a, dans tous les cas :

$$\operatorname{tg} \delta_r = \frac{Ax}{B + Cx^2}, \tag{21.16}$$

en posant :

$$A = 4\pi n_0 n_2^2 \cos \varphi_0 \cos^2 \varphi_2, \qquad B = n_0^2 \cos^2 \varphi_0 - n_2^2 \cos^2 \varphi_2,$$
$$C = 4\pi^2 n_0^2 n_2^2 \cos^2 \varphi_0 \cos^2 \varphi_2 \qquad \text{(onde 1)}$$

$$A = 4\pi n_0 n_1^2 \cos \varphi_0 \cos^2 \varphi_2, \qquad B = n_2^2 \cos^2 \varphi_0 - n_0^2 \cos^2 \varphi_2,$$
$$C = 4\pi^2 n_1^4 \cos^2 \varphi_0 \cos^2 \varphi_2 \qquad \text{(onde 2)}$$

d'où :

$$\frac{1}{\cos^2 \delta_r} \frac{d\delta_r}{dx} = \frac{A(B - Cx^2)}{(B + Cx^2)^2},$$

et par conséquent, il y aura un maximum ou minimum de δ_r si BC est une quantité positive. Or C est toujours positive et B a le signe de $n_0 - n_2$. D'où les trois cas suivants selon les valeurs du rapport n_2/n_0 :

1° $n_0 > n_2$. Il y a un extremum pour $x = \sqrt{B/C}$. C'est un maximum.

2° $n_0 = n_2$. La courbe représentative de δ_r en fonction de x part tangente à l'origine à l'axe des x. Il n'y a pas d'extremum.

3° $n_0 < n_2$. Il n'y a pas d'extremum.

Dans les trois cas, δ_r part depuis la valeur 0 ou π pour $x = 0$ et tend asymptotiquement vers la valeur π ou 0. Nous ne chercherons pas ici la position des points d'inflexion.

Les variations de δ_t avec x sont visibles sur les équations qui les définissent. tg δ_t est proportionnelle à x avec un coefficient de proportionnalité négatif.

Nous n'étudierons pas ici les variations de R_1, δ_r et δ_t avec n_1/n_0 et n_2/n_0. Cette étude ne présente pas de difficultés particulières. On exprimera au préalable ces trois quantités en fonction des deux variables choisies en tenant compte des relations (21.14). Les calculs sont un peu longs.

Dans le cas où les milieux extrêmes sont identiques ($n_0 = n_2$) on a :

$$R_{1\perp} = \frac{\pi^2 x^2 n_0^2 \cos^2 \varphi_0}{1 + \pi^2 x^2 n_0^2 \cos^2 \varphi_0} = \frac{\pi^2 x^2 (n_0^2 - n_1^2)}{1 + \pi^2 x^2 (n_0^2 - n_1^2)},$$

$$\operatorname{tg} \delta_{r\perp} = \frac{1}{\pi x n_0 \cos \varphi_0} = \frac{1}{\pi x \sqrt{n_0^2 - n_1^2}},$$

$$\operatorname{tg} \delta_{t\perp} = -\pi x n_0 \cos \varphi_0 = -\pi x \sqrt{n_0^2 - n_1^2},$$

$$R_{1\parallel} = \frac{\pi^2 x^2 n_1^4 \cos^2 \varphi_0}{n_0^2 + \pi^2 x^2 n_1^4 \cos^2 \varphi_0} = \frac{\pi^2 x^2 n_1^4 (n_0^2 - n_1^2)}{n_0^2 + \pi^2 x^2 n_1^4 (n_0^2 - n_1^2)},$$

$$\operatorname{tg} \delta_{r\parallel} = \frac{n_0}{\pi x n_1^2 \cos \varphi_0} = \frac{n_0^2}{\pi x n_1^2 \sqrt{n_0^2 - n_1^2}},$$

$$\operatorname{tg} \delta_{t\parallel} = -\frac{\pi x n_1^2 \cos \varphi_0}{n_0} = -\frac{\pi x n_1^2 \sqrt{n_0^2 - n_1^2}}{n_0^2}.$$

Dans le cas où les milieux possèdent une perméabilité magnétique ($\mu_i \neq 1$), les formules que nous avons trouvées restent valables, à condition de remplacer partout n_i par n_i/μ_i.

Nous aurions pu obtenir les formules correspondant au cas de l'incidence limite à partir de celles du paragraphe précédent, c'est-à-dire en partant d'un angle légèrement supérieur à l'angle limite φ_0. On obtient encore, naturellement les mêmes résultats. Ces deux modes de calcul servent pour vérifier l'exactitude des résultats obtenus.

Résumons en quelques mots les résultats que nous avons obtenus dans ce paragraphe. Il n'y a pas de discontinuité au passage par l'angle limite. Les formules correspondantes montrent que, dans ce cas, l'influence de l'épaisseur de la couche et de la fréquence de l'onde incidente se manifeste par des termes en d_1/λ ou en $(d_1/\lambda)^2$, tandis que dans les cas précédemment étudiés, ces paramètres intervenaient par l'intermédiaire d'un cosinus $\left(\cos \frac{4\pi}{\lambda} n_1 d_1 \cos \varphi_1\right)$ ou d'une exponentielle $\left(e^{-\frac{4\pi}{\lambda}\gamma_1 d_1}\right)$. S'il s'agissait de trouver une parenté, on pourrait dire qu'une couche en incidence limite se comporte d'une manière analogue à une couche en réflexion totale. En particulier, les applications de celle-ci et de celle-là sont les mêmes.

22. Incidence oblique (réflexion totale aux deux intersurfaces). — Ce cas n'est pas très intéressant. Nous l'étudions surtout pour que notre travail soit complet. Par hypothèse, il y a réflexion totale aux deux intersurfaces, c'est-à-dire que l'on a à la fois $n_0 \sin \varphi_0 > n_1$ et $n_0 \sin \varphi_0 > n_2$. Les formules relatives à ce cas ont été données dans une Note déjà citée [28]. Par analogie avec les notations du § 20, qui restent valables, nous poserons :

$$n_2 \cos \varphi_2 = i\sqrt{n_0^2 \sin^2 \varphi_0 - n_2^2} = i\gamma_2.$$

Dans ces conditions, on a :

$$r_{2\perp} = \frac{\gamma_1 - \gamma_2}{\gamma_1 + \gamma_2}, \qquad r_{2\parallel} = \frac{n_2^2\gamma_1 - n_1^2\gamma_2}{n_2^2\gamma_1 + n_1^2\gamma_2},$$

donc les r_2 sont des quantités réelles. En portant les valeurs des r_i et de α_1 dans (17.3), on obtient :

$$_1r = \frac{e^{-a_1+i\delta_1} + r_2}{e^{-a_1} + r_2 e^{i\delta_1}} .$$

On en déduit le facteur de réflexion de la couche :

$$R_1 = |_1r|^2 = 1,$$

ce qui était prévisible d'ailleurs puisque dans le support ne peuvent se propager que des ondes évanescentes.

Ce qui est plus intéressant, c'est la différence de phase introduite par réflexion. On trouve que :

$$\operatorname{tg} \delta_r = \frac{(e^{-2a_1} - r_2^2) \sin \delta_1}{2r_2 e^{-a_1} + (e^{-2a_1} + r_2^2) \cos \delta_1} .$$

On remarquera que cette formule redonne celle que nous avons obtenue précédemment (20.6), dans le cas où il y avait réflexion totale dans la lame seulement, si l'on y fait $r_2 = 1$ et si l'on multiplie $2e^{-a_1}$ par $\cos \delta_2$, ce qui est assez naturel car nous savons que, dans ce cas, r_2 a pour module l'unité. Il est donc inutile de discuter dans ce cas encore les variations de δ_r avec d_1 ou avec λ.

Dans le cas où il y a réflexion totale seulement à la deuxième intersurface, c'est-à-dire lorsque $n_2 < n_0 \sin \varphi_0 < n_1$ on a :

$$_1r = \frac{r_1 e^{i\alpha_1} + e^{i\delta_2}}{e^{i\alpha_1} + r_1 e^{i\delta_2}} ,$$

et l'on trouve encore que $R_1 = 1$, tandis que le déphasage par réflexion est donné par :

$$\operatorname{tg} \delta_r = \frac{(1 - r_1^2) \sin (\delta_2 - \alpha_1)}{2r_1 + (1 + r_1^2) \cos (\delta_2 - \alpha_1)} .$$

Ici la variation de δ_r avec d_1/λ se fait, comme dans le cas de la réflexion vitreuse ordinaire, par l'intermédiaire de $\sin \alpha_1$ et $\cos \alpha_1$, ce qui n'a rien de surprenant, car dans la lame il y a bien des ondes ordinaires non évanescentes.

Une couche mince transparente sur support absorbant

D'une façon générale, on peut dire qu'une couche mince transparente se comporte toujours de la même façon, quel que soit le support sur lequel elle est déposée. Ceci veut dire qu'il y aura toujours dans la couche des rayons qui interfèrent de la même façon. Mais lorsque

le support est absorbant, la réflexion « métallique » introduit une différence notable dans les phénomènes observés. C'est pour cette raison que, quoique les formules relatives à une lame transparente sur support absorbant soient presque semblables à celles déjà données, il est utile d'examiner de près ce cas.

23. Incidence normale. — Nous commencerons par le cas le plus simple, qui est celui où la lumière arrive normalement aux faces de la lame. Rappelons qu'une substance absorbante est caractérisée, en ce qui concerne la propagation des ondes, par deux paramètres, qui sont son « indice de réfraction » et son « indice d'extinction » (Dans le cas des substances ayant une certaine perméabilité magnétique, il faudra introduire un troisième paramètre caractérisant cette propriété). Ainsi que nous l'avons indiqué plus haut, les formules relatives à la réflexion vitreuse sont encore valables dans ce cas, à condition de caractériser le milieu absorbant par un « indice de réfraction complexe » $n = \nu - i\varkappa$ dont la partie réelle représente l' « indice de réfraction » et de la partie complexe l' « indice d'absorption ». Le nom d'indices donné à ces quantités est assez arbitraire. Pour une discussion plus approfondie, on se reportera au mémoire d'Arzeliès [2].

Le coefficient de réflexion est une quantité complexe dans le cas de la réflexion métallique. Ceci signifie que l'onde réfléchie présente non seulement une atténuation d'amplitude par rapport à l'onde incidente, mais encore une différence de phase. Nous poserons donc $r_2 = \rho_2 e^{i\theta_2}$, r_1 étant encore une quantité réelle. On en déduit le coefficient de réflexion ${}_1r$ dû à la lame :

$$ {}_1r = \frac{r_1 e^{i\alpha_1} + \rho_2 e^{i\theta_2}}{e^{i\alpha_1} + r_1\rho_2 e^{i\theta_2}} = \frac{r_1 e^{i(\alpha_1 - \theta_2)} + \rho_2}{e^{i(\alpha_1 - \theta_2)} + r_1\rho_2}, \tag{23.1} $$

ce qui montre que l'on aura les mêmes formules que dans le cas d'une lame transparente sur support transparent, à condition de remplacer α_1 par $\alpha_1 - \theta_2$ et r_2 par ρ_2 dans les formules trouvées plus haut. Nous aurons donc finalement :

$$ R_1 = \frac{r_1^2 + \rho_2^2 + 2r_1\rho_2 \cos(\alpha_1 - \theta_2)}{1 + r_1^2\rho_2^2 + 2r_1\rho_2 \cos(\alpha_1 - \theta_2)}, \tag{23.2} $$

$$ \operatorname{tg} \delta_r = \frac{\rho_2(r_1^2 - 1)\sin(\alpha_1 - \theta_2)}{r_1(1 + \rho_2^2) + \rho_2(1 + r_1^2)\cos(\alpha_1 - \theta_2)}. \tag{23.3} $$

D'une façon générale, si le support est métallique, et si nous sommes en incidence normale, ρ_2 est supérieur à $|r_1|$ et ce fait nous conduira à des résultats assez différents de ceux obtenus dans le cas d'une couche mince sur support transparent.

On a :

$$r_2 = \frac{n_1 - \nu_2 + i\varkappa_2}{n_1 + \nu_2 - i\varkappa_2} = \rho_2 e^{i\theta_2}, \qquad (23.4)$$

avec :

$$\rho_2^2 = \frac{(n_1 - \nu_2)^2 + \varkappa_2^2}{(n_1 + \nu_2)^2 + \varkappa_2^2}, \qquad \operatorname{tg} \theta_2 = \frac{2n_1\varkappa_2}{n_1^2 - \nu_2^2 - \varkappa_2^2}.$$

On connaît maintenant toutes les quantités qui entrent dans les formules générales et l'on pourra donc évaluer sans difficulté le facteur de réflexion ou le déphasage introduit par réflexion par une couche mince transparente sur support absorbant.

Les variations de R_1 et de δ, avec d_1 ont lieu par l'intermédiaire de sin α_1 et de cos α_1 et seront analogues à celles obtenues dans le cas d'une lame sur support transparent. Par contre, la variation de ces mêmes quantités avec la fréquence de l'onde incidente n'est plus aussi simple, car les « indices » du support varient alors de façon appréciable.

Peut-on annuler le facteur de réflexion du support ? Ceci ne pourrait avoir lieu que pour une épaisseur de la couche telle que $\alpha_1 = m\pi + \theta_2$ avec m entier positif quelconque. Par définition, ρ_2 est toujours positif. Donc si :

$n_0 < n_1$, $r_1 < 0$, il faudra avoir : $\rho_2 = - r_1$, $\alpha_1 = 2m\pi + \theta_2$
$n_0 > n_1$, $r_1 > 0$ » $\rho_2 = r_1$, $\alpha_1 = (2m + 1)\pi + \theta_2$.

Mais, d'après une remarque faite plus haut, en général $\rho_2 > | r_1 |$ et par conséquent on ne peut pas annuler le facteur de réflexion des métaux.

Si nous regardons ce qui se passe dans l'air ($n_0 = 1$) ou dans un milieu d'indice inférieur à celui de la couche, $r_1 < 0$ et R_1 sera minimum lorsque $\alpha_1 = \theta_2$ à un multiple de 2π près. Ce minimum sera d'ailleurs plus faible que la valeur R_0 correspondant au métal nu. Ceci se voit facilement si l'on remarque que $\rho_2^2 < R_0$ et que $R_{1\,\text{min}} > \rho_2^2$.

Par contre, si $n_0 > n_1$, R_1 sera minimum lorsque l'épaisseur de la couche est telle que α_1 soit égal au déphasage θ_2 introduit par la réflexion métallique augmenté d'un multiple impair de π. Ici encore, $R_{1\,\text{min}} < R_0$.

On peut aussi, comme dans le cas d'une lame sur support transparent, augmenter le facteur de réflexion du support. Pour cela, il suffira de choisir des épaisseurs de couche telles que si $n_0 < n_1$, $\alpha_1 = (2m + 1)\pi + \theta_2$ et si $n_0 > n_1$, $\alpha_1 = 2m\pi + \theta_2$. Nous avons étudié ceci dans une Note aux *Comptes rendus* [30]. Quels que soient n_0 et n_1, on a toujours, lorsque l'épaisseur de la couche est choisie comme nous venons de l'indiquer, $R_{1\,\text{max}} > R_0$.

Pour donner une idée des résultats obtenus dans les cas où R_1 est maximum ou minimum, nous donnons le tableau suivant correspondant à quelques métaux usuels, recouverts successivement d'une couche d'indice $n_1 = 1{,}3$ (ce qui correspond à de la cryolithe) et $n_1 = 2{,}5$ (qui est l'indice approximatif de l'oxyde de titane). Le premier milieu est l'air ($n_0 = 1$).

		$n_1 = 1{,}3$	$n_1 = 2{,}5$	R_0	
Argent	R_{1m} . .	0,9228	0,7958	0,9515	$\nu = 0{,}18$
	R_{1M} . .	0,9527	0,9641		$\varkappa = 3{,}67$
Aluminium	R_{1m} . .	0,8434	0,5738	0,9024	$\nu = 0{,}81$
	R_{1M} . .	0,9044	0,9155		$\varkappa = 5{,}47$
Chrome	R_{1m} . .	0,4984	0,[illegible]687	0,6606	$\nu = 3{,}56$
	R_{1M} . .	0,6641	0,6868		$\varkappa = 4{,}6$
Rhodium	R_{1m} . .	0,6610	0,2576	0,7784	$\nu = 1{,}54$
	R_{1M} . .	0,7832	0,8113		$\varkappa = 4{,}62$

Ce tableau permet de vérifier les résultats que nous venons d'énoncer, à savoir : quelle que soit la substance dont la couche est faite, on a toujours $R_{1\,\min} < R_0$ et $R_{1\,\max} > R_0$, pourvu, naturellement, que l'épaisseur de la couche soit choisie de la façon indiquée.

Les valeurs données se calculent facilement à partir des relations suivantes :

$$R_{1\,\min} = \left(\frac{\rho_2 - |r_1|}{1 - \rho_2 |r_1|}\right)^2, \qquad R_{1\,\max} = \left(\frac{\rho_2 + |r_1|}{1 + \rho_2 |r_1|}\right)^2. \qquad (23.5)$$

Pour avoir $R_{1\,\min}$ le plus petit possible, il faudra, puisque pour les métaux utilisés comme miroirs $\rho_2 \# \sqrt{R_0}$, que $|r_1|$ soit aussi grand que possible, c'est-à-dire que n_1/n_0 soit aussi grand que possible. On a vu d'ailleurs que si $|r_1| = \rho_2$, $R_{1\,\min} = 0$. On voit, en raisonnant de la même façon, que n_1/n_0 doit être choisi comme dans

le cas précédent pour que $R_{1\,max}$ soit aussi élevé que possible. Ce raisonnement simple n'est pas rigoureux Nous avons calculé la dérivée de $R_{1\,min}$ et de $R_{1\,max}$ par rapport à n_1/n_0. On trouve que :

$$\frac{\partial R_{1\,min}}{\partial(n_1/n_0)} < 0, \qquad \frac{\partial R_{1\,max}}{\partial(n_1/n_0)} > 0,$$

ce qui confirme nos affirmations.

Nous nous occuperons maintenant d'une autre application d'une couche mince transparente sur support absorbant, utilisée en lumière incidente normalement sur les faces de la couche. Elle consiste à déduire de mesures de facteurs de réflexion les constantes optiques du support. On sait que les métaux exposés à l'air s'oxydent, ou bien sont attaqués par d'autres agents chimiques qui s'y trouvent. Il s'ensuit que la mesure des constantes optiques d'une surface métallique qui n'est pas protégée des agents atmosphériques, est presque toujours faussée à cause de la couche superficielle qui se forme. C'est probablement à ceci qu'est dû le fait, que nous avons couramment observé, que les miroirs d'aluminium ont des facteurs de réflexion variant entre certaines limites. Pour obtenir des résultats cohérents, il semble donc tout indiqué de faire des mesures sur des surfaces métalliques qui ne sont pas au contact de l'air. C'est ce qu'ont fait déjà plusieurs expérimentateurs en opérant dans le vide. Mais le montage de mesures polarimétriques (les seules qui puissent donner à la fois les deux paramètres du métal) dans le vide, est extrêmement délicat. Nous proposons dans ce qui suit de le remplacer par des mesures photométriques sur des métaux recouverts d'une couche mince transparente.

Voici comment on opère : on fait d'abord une métallisation et ensuite, *sans ouvrir la cloche*, c'est-à-dire sans laisser le métal au contact de l'air, on le recouvre d'une couche mince d'une substance transparente. On prépare ainsi deux miroirs métalliques traités avec la même substance en épaisseurs différentes ou avec deux substances différentes. On prépare en même temps des lames témoins de verre, recouvertes seulement de la même couche que le métal et avec la même épaisseur de couche. L'étude de la lame témoin permet de déterminer l'indice de réfraction et l'épaisseur de la couche mince transparente. Il est d'ailleurs préférable d'utiliser une substance dont l'indice de réfraction a une valeur bien connue, ce qui permettra de déterminer avec beaucoup de précision l'épaisseur de la couche par simples mesures de spectrophotométrie. Quoi qu'il en soit, nous supposons connu tout ce qui concerne la couche mince. Il suffira de mesurer les facteurs de réflexion en incidence normale des deux échantillons de métal traité, pour en déduire les « indices de réfraction et d'absorption » du métal.

Ainsi qu'on peut le constater, la méthode est très simple et ne nécessite aucun appareillage particulier. Il suffit d'une installation de spectrophotométrie pour pouvoir étudier même les variations de ν et de $\varkappa$ avec la fréquence de l'onde incidente. Nous supposons que le métal recouvert est en même temps protégé de toute attaque d'agents chimiques extérieurs, ce qui paraît être bien le cas en réalité.

Il nous reste à établir les formules permettant, à partir des valeurs mesurées de R_1, ainsi que de n_1 et de α_1 qui sont connus, de déterminer les paramètres du métal, que nous désignerons maintenant par ν et $\varkappa$, en supprimant l'indice 2.

Reprenons la formule (23.2) et écrivons-la de façon plus détaillée :

$$R_1 = \frac{r_1^2 + \rho_2^2 + 2r_1(\rho_2 \cos\theta_2 \cos\alpha_1 + \rho_2 \sin\theta_2 \sin\alpha_1)}{1 + r_1^2\rho_2^2 + 2r_1(\rho_2 \cos\theta_2 \cos\alpha_1 + \rho_2 \sin\theta_2 \sin\alpha_1)}.$$

Si l'on tient compte de ce que :

$$\rho_2 e^{i\theta_2} = \rho_2(\cos\theta_2 + i\sin\theta_2) = \frac{n_1^2 - \nu^2 - \varkappa^2 + i2n_1\varkappa}{(n_1+\nu)^2 + \varkappa^2}$$

on trouve que ν et $\varkappa$ sont reliés entre eux par une équation de la forme :

$$\nu^2 + \varkappa^2 + a\nu + b\varkappa = c$$

avec :

$$a = \frac{2n_1(1+R_1)(r_1^2 - 1)}{(1-R_1)(1 + r_1^2 - 2r_1\cos\alpha_1)}, \qquad b = \frac{4n_1r_1\sin\alpha_1}{1 + r_1^2 - 2r_1\cos\alpha_1},$$

$$c = \frac{-n_1^2(1 + r_1^2 + 2r_1\cos\alpha_1)}{1 + r_1^2 - 2r_1\cos\alpha_1}.$$

Finalement, il faudra résoudre un système de la forme :

$$\begin{cases} \nu^2 + \varkappa^2 + a\nu + b\varkappa = c \\ \nu^2 + \varkappa^2 + a'\nu + b'\varkappa = c \end{cases}$$

ce qui ne présente aucune difficulté particulière. En particulier, on peut le remplacer par le système suivant :

$$\begin{cases} (a - a')\nu + (b - b')\varkappa = c - c' \\ \nu^2 + \varkappa^2 + a\nu + b\varkappa = c \end{cases}$$

et l'on voit que finalement on doit résoudre une équation du second degré et une autre du premier degré.

Les quantités a, b, c et a', b' et c' s'expriment en fonction de paramètres connus. Les lettres primées se rapportent à la deuxième lame traitée.

24. Incidence oblique. — Les formules données au paragraphe précédent restent valables, seules les expressions de r_1, de θ_2 et de α_1 sont différentes. Nous avons déjà vu comment s'écrivent r_1 et α_1 lorsque nous avons étudié une couche mince transparente sur support transparent. Nous donnerons maintenant l'expression de r_2. Pour cela, nous poserons :

$$n_2 \cos \varphi_2 = p_2 - iq_2,$$

et, en tenant compte de l'égalité :

$$n_2^2 \cos^2 \varphi_2 = n_2^2 - n_0^2 \sin^2 \varphi_0 = (\nu_2 - i\varkappa_2)^2 - n_0^2 \sin^2 \varphi_0,$$

on a :

$$p_2^2 - q_2^2 = \nu_2^2 - \varkappa_2^2 - n_0^2 \sin^2 \varphi_0, \qquad p_2 q_2 = \nu_2 \varkappa_2,$$

ce qui permet d'exprimer p_2 et q_2 en fonction des paramètres ν_2 et $\varkappa_2$ du milieu absorbant et de l'angle d'incidence dans le premier milieu. On retrouve ainsi les relations classiques :

$$2p_2^2 = \nu_2^2 - \varkappa_2^2 - n_0^2 \sin^2 \varphi_0 + \sqrt{(\nu_2^2 - \varkappa_2^2 - n_0^2 \sin^2 \varphi_0)^2 + 4\nu_2^2\varkappa_2^2},$$

$$2q_2^2 = -(\nu_2^2 - \varkappa_2^2 - n_0^2 \sin^2 \varphi_0) + \sqrt{(\nu_2^2 - \varkappa_2^2 - n_0^2 \sin^2 \varphi_0)^2 + 4\nu_2^2\varkappa_2^2}.$$

Il s'ensuit que les coefficients de réflexion à la deuxième intersurface sont :

$$r_{2\perp} = \frac{n_1 \cos \varphi_1 - n_2 \cos \varphi_2}{n_1 \cos \varphi_1 + n_2 \cos \varphi_2} = \frac{n_1 \cos \varphi_1 - p_2 + iq_2}{n_1 \cos \varphi_1 + p_2 - iq_2} = \rho_{2\perp} e^{i\theta_{2\perp}} \qquad \text{pour l'onde 1}$$

$$r_{2\parallel} = \frac{n_2^2 \cos \varphi_1 - n_1 n_2 \cos \varphi_2}{n_2^2 \cos \varphi_1 + n_1 n_2 \cos \varphi_2}$$
$$= \frac{(\nu_2^2 - \varkappa_2^2) \cos \varphi_1 - n_1 p_2 - i(2\nu_2\varkappa_2 \cos \varphi_1 - n_1 q_2)}{(\nu_2^2 - \varkappa_2^2) \cos \varphi_1 + n_1 p_2 - i(2\nu_2\varkappa_2 \cos \varphi_1 + n_1 q_2)} = \rho_{2\parallel} e^{i\theta_{2\parallel}} \qquad \text{pour l'onde 2}$$

donc :

$$\rho_{2\perp}^2 = \frac{(n_1 \cos \varphi_1 - p_2)^2 + q_2^2}{(n_1 \cos \varphi_1 + p_2)^2 + q_2^2}, \qquad \operatorname{tg} \theta_{1\perp} = \frac{2n_1 q_2 \cos \varphi_1}{n_1^2 \cos^2 \varphi_1 - p_2^2 - q_2^2},$$

$$\rho_{2\parallel}^2 = \frac{\left[(\nu_2^2 - \varkappa_2^2) \cos \varphi_1 - n_1 p_2\right]^2 + (2\nu_2\varkappa_2 \cos \varphi_1 - n_1 q_2)^2}{\left[(\nu_2^2 - \varkappa_2^2) \cos \varphi_1 + n_1 p_2\right]^2 + (2\nu_2\varkappa_2 \cos \varphi_1 + n_1 q_2)^2},$$

$$\operatorname{tg} \theta_{2\parallel} = 2 \frac{q_2(\nu_2^2 - \varkappa_2^2) - 2\nu_2\varkappa_2 p_2}{(\nu_2^2 + \varkappa_2^2)^2 \cos^2 \varphi_1 - n_1^2(p_2^2 + q_2^2)} n_1 \cos \varphi_1.$$

Nous avons maintenant toutes les formules permettant de calculer le facteur de réflexion et le déphasage dus à une couche mince transparente sur support absorbant en réflexion oblique. Les variations de ces quantités avec d_1 ou avec λ sont analogues à celles qui se présentent dans le cas de l'incidence normale.

Il nous paraît utile d'étudier le cas où il y a des ondes évanescentes dans la couche mince. Ce cas a été étudié par Maclaurin [31] en même temps que le précédent, car on peut expliquer ainsi les anneaux de Newton formés par réflexion sur un métal. Mais les formules données par Maclaurin sont erronées et il est très facile de les rétablir correctement. Les relations (20.3) donnant r_1 restent encore valables dans notre cas. Nous devons chercher les expressions de r_2 pour les ondes 1 et 2.

On a :

$$r_{2\perp} = \frac{n_1 \cos\varphi_1 - n_2 \cos\varphi_2}{n_1 \cos\varphi_1 + \varphi_2 \cos\varphi_2} = \frac{i\gamma_1 - p_2 + iq_2}{i\gamma_1 + p_2 - iq_2} = \rho_{2\perp} e^{i\theta_{2\perp}},$$

avec :

$$\rho^2_{2\perp} = \frac{p_2^2 + (\gamma_1 + q_2)^2}{p_2^2 + (\gamma_1 - q_2)^2}, \qquad \operatorname{tg}\theta_{2\perp} = \frac{2p_2\gamma_1}{\gamma_1^2 - p_2^2 - q_2^2},$$

et :

$$r_{2\parallel} = \frac{n_2^2 n_1 \cos\varphi_1 - n_1^2 n_2 \cos\varphi_2}{n_2^2 n_1 \cos\varphi_1 + n_1^2 n_2 \cos\varphi_2} = \frac{2\nu_2\varkappa_2\gamma_1 - n_1^2 p_2 + i\left[\gamma_1\left(\nu_2^2 - \varkappa_2^2\right) + n_1^2 q_2\right]}{2\nu_2\varkappa_2\gamma_1 + n_1^2 p_2 + i\left[\gamma_1\left(\nu_2^2 - \nu_2^2\right) - n_1^2 q_2\right]} = \rho_{2\parallel} e^{i\theta_{2\parallel}},$$

avec :

$$\rho^2_{2\parallel} = \frac{\left(2\nu_2\varkappa_2\gamma_1 - n_1^2 p_2\right)^2 + \left[\gamma_1\left(\nu_2^2 - \varkappa_2^2\right) + n_1^2 q_2\right]^2}{\left(2\nu_2\varkappa_2\gamma_1 + n_1^2 p_2\right)^2 + \left[\gamma_1\left(\nu_2^2 - \varkappa_2^2\right) - n_1^2 q_2\right]^2}, \quad \operatorname{tg}\theta_{2\parallel} = \frac{2\left[p_2\left(\nu_2^2 - \varkappa_2^2\right) + 2\nu_2\varkappa_2 q_2\right]}{\gamma_1^2\left(\nu_2^2 + \varkappa_2^2\right)^2 - n_1^4\left(p_2^2 - q_2^2\right)} n_1^2\gamma_1.$$

Maclaurin a fait une erreur lorsqu'il a évalué r_2. Ceci provient en définitive de ce qu'il écrit la relation des sinus sous la forme $n_0 \sin\varphi_0 = \nu_2 \sin\varphi_2$, au lieu de $n_0 \sin\varphi_0 = (\nu_2 - i\varkappa_2)\sin\varphi_2$.

Ecrivons ${}_1r$ d'après la formule (17.3). On a :

$${}_1r = \frac{e^{-a_1 + i\delta_1} + \rho_2 e^{i\theta_2}}{e^{-a_1} + \rho_2 e^{i(\delta_1 + \theta_2)}},$$

et par suite :

$$R_1 = \frac{e^{-2a_1} + \rho_2^2 + 2\rho_2 e^{-a_1}\cos(\delta_1 - \theta_2)}{e^{-2a_1} + \rho_2^2 + 2\rho_2 e^{-a_1}\cos(\delta_1 + \theta_2)}, \tag{24.1}$$

$$\operatorname{tg}\delta_r = \frac{\left(e^{-2a_1} - \rho_2^2\right)\sin\delta_1}{\left(e^{-2a_1} + \rho_2^2\right)\cos\delta_1 + 2\rho_2 e^{-a_1}\cos\theta_2}. \tag{24.2}$$

Les formules (24.1) et (24.2) résolvent complètement le problème. Expérimentalement, on peut les vérifier, en déposant sur une lame de verre une couche mince d'indice inférieur à celui du verre et en la recouvrant par une couche métallique opaque. On fait arriver la lumière dans le verre.

Une couche mince absorbante sur support quelconque

A. — *Support transparent.*

25. Incidence normale. — Ce cas a déjà donné lieu à un grand nombre de travaux théoriques et expérimentaux. Notre contribution y sera modeste, mais, pour pouvoir présenter une étude complète de la couche mince, nous l'étudierons néanmoins un peu en détail.

Le fait caractéristique d'une couche absorbante est que sa traversée modifie à la fois l'amplitude et la phase de l'onde qui la traverse. Dans le cas des couches transparentes, nous avons vu qu'il pouvait y avoir deux effets possibles dus à la traversée de la couche : un déphasage, si les ondes qui s'y propagent sont des ondes ordinaires, ou une modification de l'amplitude s'il y a des ondes évanescentes dans la couche. La couche absorbante a cette double action sur toutes les ondes qui la traversent. On peut dire, en employant le langage de la théorie des transmissions électriques que la constante de propagation des ondes y est complexe.

Les expressions des coefficients de réflexion r_i sont analogues à celle donnée au § 23 (23.4). On posera :

$$\alpha_1 = \frac{4\pi}{\lambda} n_1 d_1 = \frac{4\pi}{\lambda}(\nu_1 - i\varkappa_1)d_1 = \delta_1 - i\gamma_1 \text{ (1)}. \qquad (25.1)$$

On déduit alors de (17.3) :

$$_1r = \frac{\rho_1 e^{i(\theta_1+\delta_1)} e^{\gamma_1} + \rho_2 e^{i\theta_2}}{e^{\gamma_1 + i\delta_1} + \rho_1\rho_2 e^{i(\theta_1+\theta_2)}}, \qquad (25.2)$$

et, par conséquent :

$$R_1 = \frac{\rho_1^2 e^{2\gamma_1} + \rho_2^2 + 2\rho_1\rho_2 e^{\gamma_1}\cos(\delta_1+\theta_1-\theta_2)}{e^{2\gamma_1} + \rho_1^2\rho_2^2 + 2\rho_1\rho_2 e^{\gamma_1}\cos(\delta_1-\theta_1-\theta_2)}, \qquad (25.3)$$

$$\operatorname{tg}\delta_r = \frac{\rho_1(e^{2\gamma_1} - \rho_2^2)\sin\theta_1 + \rho_2 e^{\gamma_1}(1-\rho_1^2)\sin(\theta_2-\delta_1)}{\rho_1(e^{2\gamma_1} + \rho_2^2)\cos\theta_1 + \rho_2 e^{\gamma_1}(1+\rho_1^2)\cos(\theta_2+\delta_1)}. \qquad (25.4)$$

Examinons maintenant l'onde qui a traversé la couche mince. Nous avons besoin de connaître les coefficients de transmission. On a :

$$t_1 = 1 + r_1 = \frac{2n_0}{n_0 + \nu_1 - i\varkappa_1} = \tau_1 e^{i\psi_1}, \qquad (25.5a)$$

$$t_2 = 1 + r_2 = \frac{2(\nu_1 - i\varkappa_1)}{n_2 + \nu_1 + i\varkappa_1} = \tau_2 e^{i\psi_2}, \qquad (25.5b)$$

(1) On ne confondra pas ces définitions de γ_1 et de δ_1 avec celles que nous avons données plus haut dans le cas de la réflexion totale.

avec :

$$\tau_1^2=\frac{4n_0^2}{(n_0+\nu_1)^2+\varkappa_1^2},\quad \tau_2^2=\frac{4(\nu_1^2+\varkappa_1^2)}{(n_2+\nu_1)^2+\varkappa_1^2},\quad \operatorname{tg}\psi_1=\frac{\varkappa_1}{n_0+\nu_1},\quad \operatorname{tg}\psi_2=\frac{-n_2\varkappa_1}{n_2\nu_1+\nu_1^2+\varkappa_1^2}.$$

Si l'on se rappelle que, d'après (17.4) :

$$_1t=\frac{\tau_1\tau_2 e^{\frac{\gamma_1}{2}} e^{i\left(\psi_1+\psi_2+\frac{\delta_1}{2}\right)}}{e^{\gamma_1+i\delta_1}+\rho_1\rho_2 e^{i(\theta_1+\theta_2)}}, \qquad (26)$$

on voit que le facteur de transmission T_1 est de la forme :

$$T_1=\frac{n_2}{n_0}\frac{\tau_1^2\tau_2^2 e^{\gamma_1}}{e^{2\gamma_1}+\rho_1^2\rho_2^2+2\rho_1\rho_2 e^{\gamma_1}\cos(\delta_1-\theta_1-\theta_2)}, \qquad (25.7)$$

$$\operatorname{tg}\left(\delta_t-\psi_1-\psi_2-\frac{2\pi}{\lambda}\nu_1 d_1\right)=-\frac{e^{\gamma_1}\sin\delta_1+\rho_1\rho_2\sin(\theta_1+\theta_2)}{e^{\gamma_1}\cos\delta_1+\rho_1\rho_2\cos(\theta_1+\theta_2)}. \qquad (25.8)$$

D'après un théorème général démontré dans la première partie de ce travail, on sait que le facteur de réflexion n'est pas le même suivant que la lumière arrive par le milieu d'indice n_0 ou par le support d'indice n_2, tandis que le facteur de transmission est le même dans les deux cas. Il s'ensuit une conclusion assez surprenante au premier abord, c'est que l'énergie dissipée dans la lame n'est pas la même lorsque la lumière se propage vers le support ou à partir du support. Désignons par des lettres primées les quantités qui se rapportent à la propagation du support vers le milieu d'indice n_0. On a :

$$r_1'=-r_2,\qquad r_2'=-r_1,\qquad \alpha_1'=\alpha_1,$$

et, par conséquent :

$$_1r'=-\frac{\rho_2 e^{\gamma_1+i(\delta_1+\theta_2)}+\rho_1 e^{i\theta_1}}{e^{\gamma_1+i\delta_1}+\rho_1\rho_2 e^{i(\theta_1+\theta_2)}}, \qquad (25.9)$$

d'où :

$$R_1'=\frac{\rho_2^2 e^{2\gamma_1}+\rho_1^2+2\rho_1\rho_2 e^{\gamma_1}\cos(\delta_1+\theta_2-\theta_1)}{e^{2\gamma_1}+\rho_1^2\rho_2^2+2\rho_1\rho_2 e^{\gamma_1}\cos(\delta_1-\theta_2-\theta_1)}, \qquad (25.10)$$

$$\operatorname{tg}\delta_r'=\frac{\rho_1 e^{\gamma_1}(1-\rho_2^2)\sin(\theta_1-\delta_1)+\rho_2(e^{2\gamma_1}-\rho_1^2)\sin\theta_2}{\rho_1 e^{\gamma_1}(1+\rho_2^2)\cos(\theta_1-\delta_1)+\rho_2(e^{2\gamma_1}+\rho_1^2)\cos\theta_2}. \qquad (25.11)$$

Nous aurions pu exprimer les relations (25.3), (25.4), (25.10) et (25.11) en fonction des n_i. Pour cela, il suffit d'exprimer les r_i en fonction des n_i. Les calculs sont un peu longs, mais ne présentent pas de difficulté particulière. Nous ne les développerons pas ici.

Donnons maintenant la valeur de l'énergie dissipée dans la lame, et

qui est transformée en chaleur par effet Joule. Nous la désignerons par A_1 [24] :

$$\left.\begin{aligned} A_1 &= 1 - R_1 - T_1 \\ &= \frac{(1-\rho_1^2)(e^{2\gamma_1}-\rho_2^2) + \left[4\rho_1\rho_2 \sin\theta_1 \sin(\delta_1-\theta_2) - \frac{n_2}{n_0}\tau_1^2\tau_2^2\right]e^{\gamma_1}}{e^{2\gamma_1}+\rho_1^2\rho_2^2+2\rho_1\rho_2 e^{\gamma_1}\cos(\delta_1-\theta_1-\theta_2)} \end{aligned}\right\} \quad (25.14)$$

A_1 pourrait être appelé facteur d'absorption de la lame, car il représente l'énergie dissipée dans la lame par unité d'énergie incidente. On ne peut pas le mesurer directement, car il correspond à une quantité de chaleur trop faible pour nos appareils de mesure. On le déduit des mesures des facteurs de réflexion et de transmission par la relation $A_1 = 1 - R_1 - T_1$. D'autre part, on vérifie facilement que :

$$\left.\begin{aligned} A'_1 &= 1 - R'_1 - T_1 \\ &= \frac{(1-\rho_2^2)(e^{2\gamma_1}-\rho_1^2) + \left[4\rho_1\rho_2 \sin\theta_2 \sin(\delta_1-\theta_1) - \frac{n_2}{n_0}\tau_1^2\tau_2^2\right]e^{\gamma_1}}{e^{2\gamma_1}+\rho_1^2\rho_2^2+2\rho_1\rho_2 e^{\gamma_1}\cos(\theta_1+\theta_2-\delta_1)} \end{aligned}\right\} \quad (25.15)$$

Les variations des diverses grandeurs mesurables avec d_1 sont très difficiles à analyser, car cette quantité intervient à la fois dans des lignes trigonométriques et dans des exponentielles. Pour les étudier, il faut tracer les courbes représentatives de ces diverses grandeurs en fonction de d_1. Les calculs numériques sont longs ; on arrive plus rapidement au but en utilisant la représentation graphique de $_1r$ suivant des méthodes mises au point par Perrot [32], [33] et P. Cotton [34], [35]. Elles sont basées sur la représentation vectorielle des nombres complexes, mais nous ne les décrirons pas ici. Les résultats sont plus faciles à analyser lorsque $e^{2\gamma_1}$ est assez grand par rapport aux autres termes. Alors R_1 tend vers la valeur ρ_1^2 qui représente le facteur de réflexion d'une couche d'épaisseur infinie.

Nous examinerons ici de plus près les variations de δ_t avec d_1. Ceci n'a été étudié, à notre connaissance, par personne jusqu'à présent. Sa connaissance est devenue nécessaire maintenant, car dans les dispositifs utilisant la méthode du contraste de phase, on utilise souvent des lames métalliques semi-transparentes. Il est indispensable alors d'avoir des lames introduisant un déphasage par transmission qui ait une valeur choisie *a priori*. Les lames de phase sont traitées sur une partie seulement. Ce qui nous intéresse, c'est la différence de phase entre la partie de l'onde qui a traversé la région traitée et celle qui a traversé la région non traitée. Nous étudierons ici les variations de δ_t dont on a l'expression en fonction des divers paramètres (25.8). A partir d'une certaine valeur de d_1/λ, e^{γ_1} sera beaucoup plus grand

que $\rho_1\rho_2$ (quantité au plus égale à l'unité) et on pourra donc, à partir de là, poser :

$$\delta_t = \psi_1 + \psi_2 + \frac{2\pi}{\lambda}(n_2 - \nu_1)d_1. \qquad (25.16)$$

Pour $e^{\gamma_1} \geqslant 100$, l'erreur commise sur δ_t en appliquant la relation (25.16) est largement inférieure à un degré. Mais $e^{\gamma_1} = 100$ pour :

$$\frac{d_1}{\lambda} = \frac{0{,}3665}{\varkappa_1}. \qquad (25.17)$$

Cette équation donne aussi une idée de l'épaisseur à partir de laquelle la densité optique de la couche métallique est une fonction linéaire de l'épaisseur d_1 de la couche. De façon plus précise, on a, à partir de cette valeur de d_1 :

$$T_1 = \frac{n_2}{n_0}\tau_1^2\tau_2^2 e^{-\frac{4\pi}{\lambda}\varkappa_1 d_1} \qquad (25.18)$$

et cette valeur de T_1 est exacte à moins de 1 o/o près.

Dans les mêmes conditions :

$$\delta_t = \psi_1 + \psi_2 + \frac{2\pi}{\lambda}(n_2 - \nu_1)d_1 \qquad (25.19)$$

c'est-à-dire que le déphasage par transmission est aussi une fonction linéaire de d_1/λ. Mais, tandis que la densité optique est une fonction toujours croissante de l'épaisseur, δ_t croît ou décroît avec d_1 suivant que n_2 est supérieur ou inférieur à ν_1.

Il est évident que R_1 tend, dans ce cas, vers la valeur limite ρ_1^2 qui correspond au facteur de réflexion sur une couche métallique infiniment épaisse.

La formule (25.17) montre que l'épaisseur, à partir de laquelle les interférences n'interviennent plus dans une couche métallique mince, est inversement proportionnelle à l' « indice d'extinction ». Ceci justifie encore le nom donné à $\varkappa_1$. Prenons, à titre d'exemple, le cas de l'argent, pour lequel $\nu_1 = 0{,}18$; $\varkappa_1 = 3{,}67$ pour $\lambda = 0{,}578\ \mu$. A partir de l'épaisseur $d_1 = 58\ \mathrm{m}\mu$ ($d_1/\lambda = 0{,}1$), le facteur de réflexion de la couche atteint sa valeur limite, qui est $\rho_1^2 = 0{,}95$.

La relation (25.19) permet de trouver un autre résultat intéressant. Si $\nu_1 = n_2$, δ_t reste constante lorsque l'épaisseur de la couche augmente à partir de la valeur donnée par (25.17). Ce serait le cas pour le rhodium dont les constantes optiques sont, d'après *International Critical Tables* [36], $\nu_1 = 1{,}54$; $\varkappa_1 = 4{,}62$. Une couche de rhodium possédant ces indices et déposée sur un verre d'indice $n_2 = 1{,}54$ donne un déphasage δ_t qui reste constant à partir de $d_1 = 8\lambda/100$.

Ceci suggère l'application de telles couches, qui sont très résistantes, pour obtenir sur une pupille des modifications d'amplitude sans que la phase varie, ce qui est utile lorsqu'on veut agir sur les figures de diffraction. Le seul inconvénient de ces « lames d'amplitude » serait leur faible luminosité, car on devrait avoir $T \leqslant 7 \times 10^{-3}$, donc des densités optiques supérieures à 2,15. Dans ce cas d'ailleurs, l'amplitude transmise varie simplement suivant une loi exponentielle de la forme :

$$C^{te}.e^{-\frac{2\pi}{\lambda}\varkappa_1 d_1}.$$

Nous avons calculé les variations de δ_t et de T_1 avec d_1 pour l'aluminium, en supposant que les constantes de ce métal sont : $\nu_1 = 0.81$; $\varkappa_1 = 5,47$ pour $\lambda = 0,546$ μ et qu'il est déposé sur un verre d'indice $n_2 = 1,52$. Le tableau qui suit résume les résultats que nous avons obtenus :

d_1/λ . . .	1/100	2/100	4/100	6/100	8/100	10/100	13/100
δ_t . . .	37°39	49°64	64°08	71°63	78°22	82°60	90°26
T_1 . . .	0,4379	0,1877	0,0416	0,01026	0,002591	0,000656	834×10^{-7}
D (densité optique).	0,36	0,73	1,38	1,98	2,59	3,18	4,08

La figure 6 donne les variations de δ_t avec la densité optique D des couches. Nous avons choisi l'aluminium, parce que c'est un métal employé généralement, tant pour les lames de phase que pour des semi-métallisations.

26. Incidence oblique. — Dans ce paragraphe, nous indiquerons rapidement les formules relatives au cas où l'onde est incidente obliquement sur la couche mince. Il y a très peu d'études expérimentales sur la question, et il serait intéressant et utile de les entreprendre. La forme des équations donnant ${}_1r$ et ${}_1t$ et de celles qui s'en déduisent, est la même qu'au paragraphe précédent. Il faut simplement tenir compte des nouvelles valeurs des r_i, des t_i et de α_1. Les valeurs des r_1 se déduisent de celles données au paragraphe 24, où nous avons donné les expressions des coefficients de réflexion au passage d'un milieu transparent dans un milieu absorbant. Nous donnerons

maintenant les valeurs des r_2, qui sont les coefficients de réflexion au passage d'un milieu absorbant dans un milieu transparent. On posera :

$$n_1 \cos \varphi_1 = p_1 - iq_1,$$

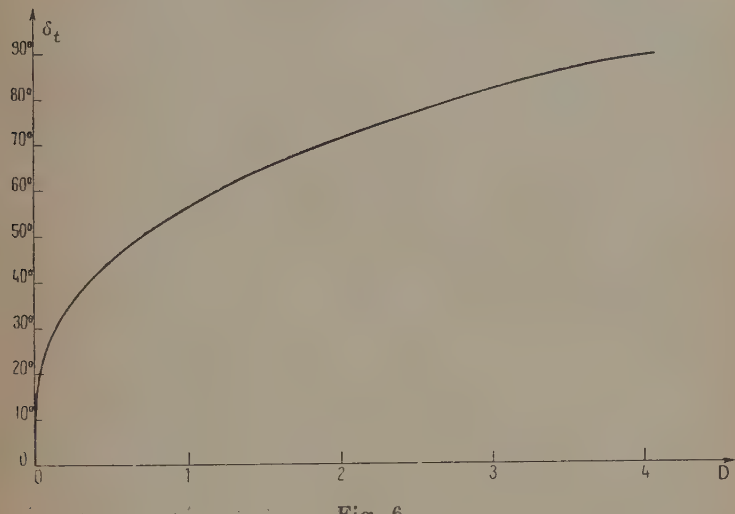


Fig. 6.

ce qui permettra d'exprimer p_1 et q_1 en fonction de ν_1, $\varkappa_1$ et $n_0^2 \sin^2 \varphi_0$, comme au paragraphe 24. Avec cette notation, on a :

$$r_{2\perp} = \frac{n_1 \cos \varphi_1 - n_2 \cos \varphi_2}{n_1 \cos \varphi_1 + n_2 \cos \varphi_2} = \frac{p_1 - n_2 \cos \varphi_2 - iq_1}{p_1 + n_2 \cos \varphi_2 - iq_1} = \rho_{2\perp} e^{i\theta_{2\perp}},$$

$$r_{2\parallel} = \frac{n_2 n_1 \cos \varphi_1 - n_1^2 \cos \varphi_2}{n_2 n_1 \cos \varphi_1 + n_1^2 \cos \varphi_2} = \frac{n_2(p_1 - iq_1) - (\nu_1 - i\varkappa_1)^2 \cos \varphi_2}{n_2(p_1 - iq_1) + (\nu_1 - i\varkappa_1)^2 \cos \varphi_2} = \rho_{2\parallel} e^{i\theta_{2\parallel}},$$

donc :

$$\rho_{2\perp}^2 = \frac{(p_1 - n_2 \cos \varphi_2)^2 + q_1^2}{(p_1 + n_2 \cos \varphi_2)^2 + q_1^2}, \qquad \operatorname{tg} \theta_{2\perp} = \frac{-2n_2 q_1 \cos \varphi_2}{p_1^2 + q_1^2 - n_2^2 \cos^2 \varphi_2},$$

$$\rho_{2\parallel}^2 = \frac{[n_2 p_1 - (\nu_1^2 - \varkappa_1^2) \cos \varphi_2]^2 + (2\nu_1\varkappa_1 \cos \varphi_2 - n_2 q_1)^2}{[n_2 p_1 + (\nu_1^2 - \varkappa_1^2) \cos \varphi_2]^2 + (2\nu_1\varkappa_1 \cos \varphi_2 + n_2 q_1)^2},$$

$$\operatorname{tg} \theta_{2\parallel} = \frac{2\nu_1\varkappa_1 p_1 - (\nu_1^2 - \varkappa_1^2) q_1}{n_2^2(p_1^2 + q_1^2) - (\nu_1^2 + \varkappa_1^2) \cos^2 \varphi_2} \, 2n_2 \cos \varphi_2.$$

D'autre part :

$$\alpha_1 = \frac{4\pi}{\lambda} n_1 d_1 \cos \varphi_1 = \frac{4\pi}{\lambda} d_1(p_1 - iq_1) = \gamma_1 - i\delta_1,$$

mais on remarquera qu'ici γ_1 et δ_1 n'ont pas les mêmes significations qu'au paragraphe précédent.

Nous ne nous sommes pas encore occupés de la transmission des ondes d'un milieu transparent dans un milieu absorbant et réciproquement dans le cas de l'incidence oblique. Au paragraphe 24, le support était absorbant, et, par conséquent, l'onde transmise ne nous intéressait pas. Rappelons ce que nous avons déjà indiqué au début de cette partie, à savoir que l'on a toujours $t_i = 1 + r_i$ mais que dans le cas de l'onde 2, ceci donne le coefficient de transmission pour le vecteur $\vec{H}$. On aura donc :

$$t_{1\perp} = 1 + r_{1\perp} = \frac{2n_0 \cos\varphi_0}{n_0\cos\varphi_0 + n_1\cos\varphi_1} = \frac{2n_0\cos\varphi_0}{n_0\cos\varphi_0 + p_1 - iq_1} = \tau_{1\perp} e^{i\psi_{1\perp}},$$

$$t_{2\perp} = 1 + r_{2\perp} = \frac{2n_1\cos\varphi_1}{n_1\cos\varphi_1 + n_2\cos\varphi_2} = \frac{2(p_1 - iq_1)}{p_1 + n_2\cos\varphi_2 - iq_1} = \tau_{2\perp} e^{i\psi_{2\perp}},$$

d'où :

$$\tau_{1\perp}^2 = \frac{4n_0^2\cos^2\varphi_0}{(n_0\cos\varphi_0 + p_1)^2 + q_1^2}, \qquad \operatorname{tg}\psi_{1\perp} = \frac{q_1}{n_0\cos\varphi_0 + p_1},$$

$$\tau_{2\perp}^2 = \frac{4(p_1^2 + q_1^2)}{(n_2\cos\varphi_2 + p_1)^2 + q_1^2}, \qquad \operatorname{tg}\psi_{2\perp} = \frac{-q_1 n_2\cos\varphi_2}{p_1^2 + q_1^2 + p_1 n_2\cos\varphi_2}.$$

Et de même, pour l'onde 2 :

$$t_{1\parallel} = 1 + r_{1\parallel} = \frac{2n_1^2\cos\varphi_0}{n_1^2\cos\varphi_1 + n_0 n_1\cos\varphi_1} = \frac{2(\nu_1 - i\varkappa_1)^2\cos\varphi_0}{(\nu_1 - i\varkappa_1)^2\cos\varphi_0 + n_0(p_1 - iq_1)} = \tau_{1\parallel} e^{i\psi_{1\parallel}},$$

$$t_{2\parallel} = 1 + r_{2\parallel} = \frac{2n_2 n_1\cos\varphi_1}{n_2 n_1\cos\varphi_0 + n_1^2\cos\varphi_2} = \frac{2n_2(p_1 - iq_1)}{n_2(p_1 - iq_1) + (\nu_1 - i\varkappa_1)^2\cos\varphi_2} = \tau_{2\parallel} e^{i\psi_{2\parallel}},$$

d'où :

$$\tau_{1\parallel}^2 = \frac{4(\nu_1^2 + \varkappa_1^2)^2\cos^2\varphi_0}{[n_0 p_1 + (\nu_1^2 - \varkappa_1^2)\cos\varphi_0]^2 + (n_0 q_1 + 2\nu_1\varkappa_1\cos\varphi_0)^2},$$

$$\operatorname{tg}\psi_{1\parallel} = \frac{n_0\left[(\nu_1^2 - \varkappa_1^2)q_1 - 2\nu_1\varkappa_1 p_1\right]}{(\nu_1^2 + \varkappa_1^2)^2\cos\varphi_0 + n_0\left[(\nu_1^2 - \varkappa_1^2)\right]q_1 + 2\nu_1\varkappa_1 q_2]},$$

$$\tau_{2\parallel}^2 = \frac{4n_2^2(p_1^2 + q_1^2)}{[n_2 p_1 + (\nu_1^2 - \varkappa_1^2)\cos\varphi_2]^2 + (n_2 q_1 + 2\nu_1\varkappa_1\cos\varphi_2)^2},$$

$$\operatorname{tg}\psi_{2\parallel} = \frac{-\left[(\nu_1^2 - \varkappa_1^2)q_1 - 2\nu_1\varkappa_1 p_1\right]\cos\varphi_2}{n_2(p_1^2 + q_1^2) + \left[(\nu_1^2 - \varkappa_1^2)p_1 + 2\nu_1\varkappa_1 q_1\right]\cos\varphi_2}.$$

Remarquons qu'à partir de ces formules, on déduit :

$$T_{1\perp} = \frac{n_2 \cos \varphi_2}{n_0 \cos \varphi_0} \frac{\tau_{1\perp}^2 \tau_{2\perp}^2 e^{\gamma_1}}{e^{2\gamma_1} + \rho_{1\perp}^2 \rho_{2\perp}^2 + 2\rho_{1\perp}\rho_{2\perp} e^{\gamma_1} \cos(\delta_1 - \theta_{1\perp} - \theta_{2\perp})},$$

$$T_{1\parallel} = \frac{n_0 \cos \varphi_2}{n_2 \cos \varphi_0} \frac{\tau_{1\parallel}^2 \tau_{2\parallel}^2 e^{\gamma_1}}{e^{2\gamma_1} + \rho_{1\parallel}^2 \rho_{2\parallel}^2 + 2\rho_{1\parallel}\rho_{2\parallel} e^{\gamma_1} \cos(\delta_1 - \theta_{1\parallel} - \theta_{2\parallel})},$$

la différence entre les expressions des facteurs de transmission pour les deux ondes provenant de ce que, comme nous l'avons remarqué plus haut, les coefficients, dans le cas de l'onde 2, se rapportent au champ magnétique et que dans un milieu d'indice de réfraction n la grandeur de $\overrightarrow{H}$ est n fois celle de $\overrightarrow{E}$. Pour les déphasages δ_i, il n'y a évidemment rien de changé.

On se rend bien compte de la complexité des calculs que nécessite l'étude d'une couche mince absorbante sur support transparent. Les seules études approfondies de ce cas sont dues à Maclaurin [37] et à Scandone et Ballerini [38].

Un cas intéressant à étudier est celui où il y aurait réflexion totale au passage du premier au dernier milieu. Ceci peut avoir lieu, dans le cas d'une couche métallique déposée sur un support de verre, lorsque l'onde est incidente dans le verre et émerge dans l'air. L'allure générale des formules n'est pas modifiée, car la lame continue à introduire comme effet sur l'onde de sa traversée, des exponentielles en γ_1 et des lignes trigonométriques de δ_1. Ce qui est modifié, ce sont les coefficients de réflexion au passage du milieu absorbant dans un milieu transparent qui propage des ondes évanescentes. Nous reprendrons les notations du paragraphe 22 pour le dernier milieu, en posant :

$$n_2 \cos \varphi_2 = -i\sqrt{n_0^2 \sin^2 \varphi_0 - n_2^2} = -i\gamma_2.$$

Avec ces notations, on a :

$$r_{2\perp} = \frac{n_1 \cos \varphi_1 - n_2 \cos \varphi_2}{n_1 \cos \varphi_1 + n_2 \cos \varphi_2} = \frac{p_1 - i(q_1 - \gamma_2)}{p_1 - i(q_1 + \gamma_2)},$$

$$r_{2\parallel} = \frac{n_2^2 n_1 \cos \varphi_1 - n_1^2 n_2 \cos \varphi_2}{n_2^2 n_1 \cos \varphi_1 + n_1^2 n_2 \cos \varphi_2} = \frac{n_2^2(p_1 - iq_1) + i(\nu_1 - i\varkappa_1)^2\gamma_2}{n_2^2(p_1 - iq_1) - i(\nu_1 - i\varkappa_1)^2\gamma_2} = \rho_{2\parallel} e^{i\theta_{2\parallel}},$$

d'où :

$$\rho_{2\perp}^2 = \frac{p_1^2 + (q_1 - \gamma_2)^2}{p_1^2 + (q_1 + \gamma_2)^2}, \qquad \operatorname{tg} \theta_{2\perp} = \frac{2p_1\gamma_2}{p_1^2 + q_1^2 - \gamma_2^2},$$

$$\rho_{2\parallel}^2 = \frac{(n_2^2 p_1 + 2\nu_1\varkappa_1\gamma_2)^2 + [n_2^2 q_1 - (\nu_1^2 - \varkappa_1^2)\gamma_2]^2}{(n_2^2 p_1 - 2\nu_1\varkappa_1\gamma_2)^2 + [n_2^2 q_1 + (\nu_1^2 - \varkappa_1^2)\gamma_2]^2}, \qquad \operatorname{tg} \theta_{2\parallel} = \frac{2n_2^2\gamma_2[(\nu_1^2 - \varkappa_1^2)p_1 + 2\nu_1\varkappa_1 q_1]}{n_2^4(p_1^2 + q_1^2) - (\nu_1^2 + \varkappa_1^2)^2\gamma_2^2}.$$

Dans ce cas, on doit avoir $T_1 = 0$, mais on n'a pas $R_1 = 1$, car il y a toujours de l'énergie dissipée sous forme de chaleur dans la lame. Le facteur d'absorption A_1, qui, par définition, est l'énergie absorbée dans la lame par unité d'énergie incidente, est donné par la formule suivante :

$$A_1 = 1 - R_1 = \frac{(1 - \rho_2^2)(e^{2\gamma_1} - \rho_1^2) + 4\rho_1\rho_2 \sin \theta_2 \sin(\delta_1 - \theta_1)}{e^{2\gamma_1} + \rho_1^2\rho_2^2 + 2\rho_1\rho_2 e^{\gamma_1} \cos(\delta_1 - \theta_1 - \theta_2)}.$$

Dans le cas de l'incidence rasante ($\varphi_0 = 90°$), $r_{1\perp} = r_{1\parallel} = -1$, ce qui conduit pour R_1 à la valeur :

$$R_1 = \frac{e^{2\gamma_1} + \rho_2^2 + 2\rho_2 e^{\gamma_1} \cos(\delta_1 + \pi - \theta_2)}{e^{2\gamma_1} + \rho_2^2 + 2\rho_2 e^{\gamma_1} \cos(\delta_1 - \pi - \theta_2)} = 1.$$

Donc, dans ce cas limite, il n'y a plus d'énergie dissipée dans la couche mince absorbante. On retrouve ainsi, dans ce cas particulier, un théorème général démontré dans la première partie.

B. — *Support absorbant.*

27. Incidence quelconque. — Le but de ce paragraphe n'est pas de discuter le comportement d'une couche mince absorbante sur support absorbant, le problème étant complexe et nécessitant une étude approfondie que nous n'avons pas encore entreprise. D'autre part, les formules générales relatives à la réflexion sont formellement identiques à celles données au paragraphe 25. Ce que nous voulons préciser ici, c'est simplement l'expression de r_2. Il s'agit, en somme, de donner les expressions des coefficients de réflexion à la surface plane de séparation de deux milieux absorbants. Dans le cas où les milieux ont une perméabilité magnétique μ quelconque, les expressions des r ont été précisées par nous dans une Note aux Comptes Rendus [24].

Le support sera caractérisé par les paramètres p_2 et q_2 qui sont les analogues des p_1 et q_1 définis au paragraphe précédent. Dans ces conditions,

$$r_{2\perp} = \frac{p_1 - p_2 - i(q_1 - q_2)}{p_1 + p_2 - i(q_1 + q_2)}$$

et

$$r_{2\parallel} = \frac{A_1 p_2 - A_2 p_1 + 2q_1 q_2(p_2 - p_1) - i[A_1 q_2 - A_2 q_1 + 2p_1 p_2(q_1 - q_2)]}{A_1 p_2 + A_2 p_1 - 2q_1 q_2(p_2 + p_1) - i[A_1 q_2 + A_2 q_1 + 2p_1 p_2(q_1 + q_2)]}$$

avec

$$A_1 = p_1^2 - q_1^2 + n_0^2 \sin^2 \varphi_0 = \nu_1^2 - \varkappa_1^2 \quad A_2 = p_2^2 - q_2^2 + n_0^2 \sin^2 \varphi_0 = \nu_2^2 - \varkappa_2^2,$$

$\nu_2 - i\varkappa_2$ étant l'indice complexe n_2 du métal.

Dans le cas de l'incidence normale, r_2 s'obtient à partir de $r_{2\perp}$ en y remplaçant partout p_i et q_i par ν_i et $\varkappa_i$ ($i = 1, 2$) respectivement.

Méthodes optiques pour déterminer les indices et l'épaisseur d'une couche mince

28. Position du problème. — Nous avons déjà fait une brève allusion au fait qu'une substance déposée en couche mince a des propriétés optiques différentes de celles qu'elle avait à l'état massif. Ces propriétés varient, en outre, avec la pression résiduelle dans l'enceinte où l'on effectue l'opération, avec l'épaisseur de la couche, avec son âge, avec la composition de l'atmosphère qui l'entoure, etc... Ceci montre l'intérêt qui s'attache à une étude systématique des propriétés optiques des couches minces. On sait très bien actuellement que la seule indication de la substance dont est faite une couche mince, est insuffisante pour permettre d'attribuer à celle-ci des constantes optiques.

L'étude complète d'une couche mince doit permettre la détermination de son épaisseur en plus de celle de ses constantes optiques. C'est alors seulement que la couche sera parfaitement connue, c'est-à-dire que l'on pourra calculer toutes les quantités mesurables.

Le principe de la détermination des caractéristiques d'une couche mince repose sur les différentes mesures que l'on peut effectuer sur celle-ci. Une couche absorbante est complètement connue lorsqu'on sait quels sont ses « indices de réfraction et d'extinction » ainsi que son épaisseur. Il suffira donc de faire trois mesures dans des conditions différentes pour en déduire, à partir des trois équations ainsi obtenues, les trois nombres cherchés. En pratique, on imposera certaines conditions à ces mesures, à savoir :

1° Elles doivent être assez précises. Cette condition pourra être toujours remplie si l'on étudie convenablement le montage expérimental à utiliser.

2° A l'erreur expérimentale la plus faible possible doit correspondre une erreur petite sur les quantités cherchées.

3° Les équations à résoudre, qui sont trois au plus, doivent être résolubles sans trop d'effort. Il est inutile d'ajouter au travail expérimental un travail de calcul pénible et où l'on aura d'autant plus de chances de se tromper, que les calculs seront plus longs et compliqués.

Ces trois restrictions logiques sont malheureusement subordonnées à une autre purement pratique : les ressources du laboratoire où l'on travaille. Remarquons d'autre part, que le développement des machines à calculer permet d'espérer pouvoir supprimer la troisième condition ci-dessus.

Il serait intéressant d'avoir dans chaque cas un nombre surabondant d'équations, en d'autres termes faire plus de mesures qu'il n'y a de quantités à déterminer. Il serait même préférable que ces diverses

mesures ressortissent à des méthodes expérimentales différentes. Précisons ceci sur un exemple. On peut déterminer l'indice de réfraction et l'épaisseur d'une couche mince transparente par des mesures photométriques, ainsi que nous le verrons plus loin. Il faudrait ensuite étudier l'état de polarisation de la lumière réfléchie par une telle lame (mesures polarimétriques) et examiner la concordance des résultats obtenus par ces deux méthodes.

L'étude la plus complète du point de vue optique d'une couche mince absorbante sur support transparent doit comporter : la mesure des facteurs de réflexion R_1 et R'_1, ainsi que celle du facteur de transmission T_1, l'étude de l'état de polarisation par réflexion ou par transmission d'une onde incidente polarisée linéairement (et ceci pour des incidences différentes), l'étude des déphasages δ_r, δ'_r et δ_t dans le cas de l'incidence normale. Ces mesures doivent être faites en lumière monochromatique pour différentes longueurs d'onde.

L'étude systématique des diverses équations que l'on aurait à résoudre suivant la méthode employée, sort du cadre du présent travail. Nous indiquerons rapidement diverses méthodes qui ont été utilisées et en indiquerons d'autres, nouvelles et d'un emploi simple.

Couche mince transparente.

29. Méthodes spectrophotométriques. — a) *Incidence normale.* — On se base essentiellement sur la propriété qu'ont les indices de réfraction des couches minces transparentes de varier peu avec la longueur d'onde. La méthode employée le plus souvent consiste à déterminer le maximum ou le minimum du facteur de réflexion et d'en déduire l'indice et l'épaisseur correspondant à la longueur d'onde pour laquelle ceci a lieu. Il y a deux cas possibles :

a) $n_1 < n_2$. — Le minimum a lieu pour une épaisseur telle que $n_1 d_1 = (2m + 1)\lambda/4$ et le maximum pour une épaisseur optique multiple entier de $\lambda/2$. R_1 maximum redonne le facteur de réflexion du support nu et ne peut pas servir à déterminer l'indice de la couche. Connaissant $R_{1\,min}$, on en déduit :

$$n_1^2 = n_0 n_2 \frac{1 + \sqrt{R_{1\,min}}}{1 - \sqrt{R_{1\,min}}}.$$

b) $n_1 > n_2$. — Les conditions sur les épaisseurs optiques sont renversées. $R_{1\,min}$ correspond à une épaisseur optique multiple entier de $\lambda/2$ et redonne le facteur de réflexion du verre nu. La connaissance de $R_{1\,max}$ permet de déterminer n_1 par la même formule que dans le cas précédent où l'on remplace simplement $R_{1\,min}$ par $R_{1\,max}$.

Cette méthode est simple, mais elle n'est pas utilisable dans tous les cas. Si la couche a une épaisseur optique de $\lambda/2$ dans le spectre

visible, ou bien si son épaisseur optique est inférieure à $\lambda/4$ dans le même domaine, on ne pourra pas l'appliquer.

On pourra utiliser alors une méthode analogue, mais que nous n'avons trouvé exposée nulle part. Nous avons besoin de deux équations pour déterminer les deux quantités n_1 et d_1. On utilisera les valeurs de R_1 pour deux longueurs d'onde différentes λ_a et λ_b, qui seront plus ou moins rapprochées suivant la pente de la courbe $R_1(\lambda)$. Désignons par les indices a et b les quantités se rapportant aux longueurs d'onde λ_a et λ_b et posons :

$$A_a = \frac{1 + R_{1a}}{1 - R_{1a}}, \qquad A_b = \frac{1 + R_{1b}}{1 - R_{1b}}.$$

L'épaisseur optique de la couche sera donnée par l'équation :

$$(n_0^2 + n_2^2 - 2A_b n_0 n_2)\cos\alpha_{1a} - (n_0^2 + n_2^2 - 2A_a n_0 n_2)\cos\alpha_{1b} = 2n_0 n_2(A_a - A_b),$$

où la seule inconnue est α_{1a}, puisque $\alpha_{1b} = \frac{\lambda_a}{\lambda_b}\alpha_{1a}$. Une fois α_{1a} déterminée, on aura n_1 en résolvant l'équation bicarrée suivante :

$$n_1^4 + n_1^2\frac{(n_0^2 + n_2^2)(1 + \cos\alpha_{1a}) - 4n_0 n_2 A_a}{1 - \cos\alpha_{1a}} + n_0^2 n_2^2 = 0.$$

Nous avons supposé que les variations des n_1 entre λ_a et λ_b sont négligeables, ce qui est en général le cas pour les couches minces transparentes. En effet, les couches à faible indice sont peu dispersives et on peut choisir un assez grand intervalle λ_a, λ_b, tandis que les couches d'indice élevé dispersent plus, mais dans ce cas la pente de $R_1(\lambda)$ est plus grande et λ_a et λ_b peuvent être plus rapprochés.

Nous avons appliqué cette méthode à la détermination de l'indice de réfraction de l'oxyde de titane. Nous avions obtenu, pour une certaine couche une courbe donnant R_1 en fonction de λ qui est reproduite sur la figure 7. Cette courbe ne présente ni maximum ni minimum de R_1, ce qui montre que son épaisseur est certainement inférieure à $0{,}4/n_1$ microns. Nous avons déterminé l'indice moyen de cette couche pour $0{,}500\ \mu < \lambda < 0{,}600\ \mu$. On trouve que son épaisseur est de 19 mμ et que son indice de réfraction est $n_1 = 2{,}48$. Sur la même figure, on a tracé en pointillé la courbe calculée à partir de ces valeurs. On remarquera un important décalage dans le bleu. Celui-ci est dû principalement à la variation de n_1 qui est certainement assez importante entre 0,5 μ et 0,4 μ. D'autre part, l'indice du support ($n_1 = 1{,}525$ pour $\lambda = 0{,}546\ \mu$) est 1,538 ce qui correspond à une variation relative de 1 o/o. Dans le rouge il y a aussi un léger décalage imputable aussi à la dispersion des indices, qui est d'ailleurs assez faible. On peut avoir une assez bonne idée de la valeur de n_1 pour $\lambda = 0{,}4\ \mu$ en cherchant la valeur pour laquelle $R_1 = 0{,}25$, valeur mesurée

pour cette longueur d'onde (compte tenu, bien entendu, de la dispersion de l'indice du verre support). On trouve $n_1 = 2{,}58$. Nous ne discuterons pas de façon très détaillée la précision des mesures. Signalons simplement que la méthode permet d'obtenir avec certitude les deux premières décimales, et que de plus, elle nous a permis, dans notre cas, une évaluation de la dispersion de l'indice.

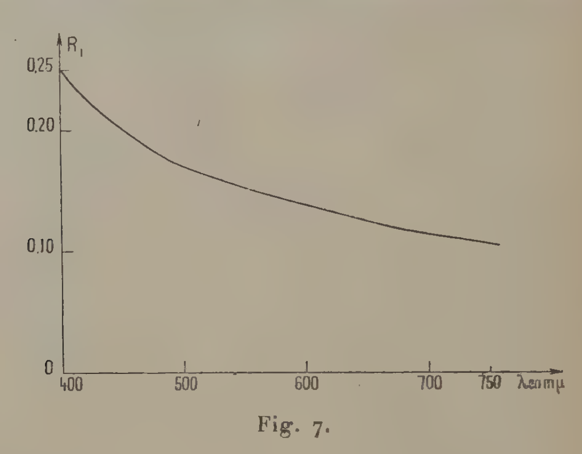


Fig. 7.

30 *b*. **Incidence oblique**. — Dans ce cas, il est préférable de faire des mesures en lumière polarisée linéairement dans le plan d'incidence ou perpendiculairement à celui-ci. On peut encore appliquer la méthode qui consiste à rechercher le minimum ou le maximum du facteur de réflexion pour une incidence donnée, en faisant varier uniquement la fréquence de la lumière incidente.

Dans le cas de l'onde 1, on aura :

$$n_1^2 = n_0^2 \sin^2 \varphi_0 + n_0 n_2 \cos \varphi_0 \cos \varphi_2 \frac{1 + \sqrt{R_{1\perp}}}{1 - \sqrt{R_{1\perp}}}$$

$R_{1\perp}$ représente le maximum ou le minimum de $R_{1\perp}$ dans le spectre, suivant que n_1 est supérieur ou inférieur à $\sqrt{n_0 n_2}$.

Dans le cas de l'onde 2, n_1 est solution d'une équation bicarrée de la forme :

$$n_1^4 - A n_1^2 + n_0^2 \sin^2 \varphi_0 = 0$$

avec :

$$A = \frac{n_0 n_2}{\cos \varphi_0 \cos \varphi_2} \, \frac{1 \pm \sqrt{R_{1\parallel}}}{1 \mp \sqrt{R_{1\parallel}}} .$$

La signification de $R_{1\parallel}$ est analogue à celle de $R_{1\perp}$ dans le cas de l'onde 1. On choisira le signe qui donne une valeur de n_1 acceptable.

Les épaisseurs des couches sont connues à partir de la longueur d'onde λ pour laquelle R_1 est un extremum, car on a :

$$d_1 = \frac{\lambda}{4n_1 \cos \varphi_1} .$$

Cette méthode n'est utilisable que dans le cas des couches dont l'épaisseur optique (en incidence normale) est supérieure à un quart de longueur d'onde du spectre visible.

Elle risque d'être moins précise que la méthode analogue signalée dans le cas de l'incidence normale, car il s'introduira une erreur supplémentaire due à la détermination de l'angle d'incidence φ_0.

On peut aussi utiliser la deuxième méthode indiquée au paragraphe précédent, c'est-à-dire utiliser les valeurs des facteurs de réflexion pour deux longueurs d'onde λ_a et λ_b. Si l'onde incidente a le vecteur E perpendiculaire au plan d'incidence, l'équation :

$$\begin{aligned}(n_0^2 + n_2^2 - 2n_0^2 \sin^2 \varphi_0 - 2n_0 n_2 A_b \cos \varphi_0 \cos \varphi_2) \cos \alpha_{1a} \\ - (n_0^2 + n_2^2 - 2n_0^2 \sin^2 \varphi_0 - 2n_0 n_2 A_a \cos \varphi_0 \cos \varphi_2) \cos \alpha_{1b} \\ = 2n_0 n_2 \cos \varphi_0 \cos \varphi_2 (A_a - A_b),\end{aligned}$$

détermine l'épaisseur optique ($\alpha_{1b} = \lambda_a \alpha_{1a} / \lambda_b$). On aura ensuite la valeur de l'indice de réfraction n_1 de la couche en résolvant l'équation bicarrée suivante :

$$n_1^4 + \frac{(n_0^2 + n_2^2)(1 + \cos \alpha_{1a}) - 4n_0 n_2 A_a \cos \varphi_0 \cos \varphi_2 - 4n_0^2 \sin^2 \varphi_0}{1 - \cos \alpha_{1a}} n_1^2 + n_0^4 \sin^4 \varphi_0 + n_0^2 n_2^2 \cos^2 \varphi_0 \cos^2 \varphi_2 = 0.$$

Cette méthode est encore applicable dans le cas de l'onde 2, mais elle exige la solution d'une équation du quatrième degré en n_1^2 pour avoir l'indice de la couche et c'est pourquoi nous ne la préconisons pas.

Nous avons indiqué récemment une méthode simple et commode permettant de déterminer l'indice de réfraction d'une substance transparente sur support quelconque [39]. Elle est basée sur la propriété suivante : une couche mince homogène et isotrope déposée sur un support quelconque ne modifie pas les facteurs de réflexion et de transmission en lumière polarisée perpendiculairement au plan d'incidence d'un support absolument quelconque pour l'angle de Brewster $\overline{\varphi_0}$ relatif à sa première surface, c'est-à-dire tel que $\operatorname{tg} \overline{\varphi_0} = n_1/n_0$. Cette propriété est presque évidente et se démontre facilement. Si l'on pense à la ligne électrique analogue, on peut dire que pour l'incidence $\overline{\varphi_0}$, les impédances caractéristiques du premier milieu et de la ligne sont égales ; il n'y a donc pas de réflexion à cet endroit (ou pas de « mismatch »).

On se servira de préférence de lames de verre traitées sur une

moitié de leur surface seulement. Le faisceau monochromatique incident est fourni par un monochromateur et le collimateur d'un goniomètre muni d'un nicol après l'objectif. Ce faisceau éclaire une plage circulaire de la lame dont une moitié seulement est traitée. On vise cette plage avec la lunette du collimateur dont on a enlevé l'oculaire. Les intensités réfléchies par les deux moitiés de la lame varient en sens contraire au voisinage de $\overline{\varphi_0}$ ce qui permet de déterminer celui-ci avec une assez bonne précision. En général, on a $\overline{\varphi_0}$ à quelques minutes près, ce qui correspond à une erreur de quelques unités sur la troisième décimale de n_1. Ce dispositif n'est utilisable que pour des substances dont l'indice de réfraction n'est pas trop différent de celui du support. A titre d'indication, on peut faire encore des mesures convenables pour n_1 compris entre $n_2 - 0{,}3$ et $n_2 + 0{,}3$.

Pour les couches d'indice très différent de celui du support, il faut faire des véritables mesures goniophotométriques. On tracera les courbes donnant les variations avec φ_0 des facteurs de réflexion du support traité et non traité. Leur intersection fournira la valeur de $\overline{\varphi_0}$ cherchée.

Cette méthode présente deux grands avantages : 1° Elle n'exige aucun calcul numérique. En général, le premier milieu est l'air ($n_0 = 1$) et, par conséquent, $\operatorname{tg} \overline{\varphi_0} = n_1$. Il suffit d'avoir une table des tangentes pour connaître immédiatement n_1.

2° Elle n'exige pas la connaissance de l'indice de réfraction du support et n'est pas influencée par l'existence sur celui-ci d'une couche de passage superficielle. Ceci nous semble être un grand avantage de la méthode.

Par contre, $\overline{\varphi_0}$ est indépendant de l'épaisseur de la couche mince, et, par conséquent, si on emploie le premier dispositif, on ne connaîtra pas l'épaisseur de la lame. Si l'on fait des mesures photométriques, on déduira α_1 et donc d_1 de la connaissance de R_1 pour une incidence quelconque, à partir de l'équation :

$$\cos \alpha_1 = \frac{(1 - r_{1\|}^2)(1 - r_{2\|}^2) - T_{1\|}(1 + r_{1\|}^2 r_{2\|}^2)}{2 r_{1\|} r_{2\|} T_{1\|}}.$$

Voici quelques résultats de mesures concernant des fluorures et faites en adoptant le premier mode opératoire (égalisation des intensités réfléchies par les deux moitiés traitée et non traitée de la lame de verre).

Fluorure de magnésium : $n_1 = 1{,}400 \pm 0{,}002$ valeur trouvée sur plusieurs échantillons.

Cryolithe : 1er échantillon $n_1 = 1{,}300 \pm 0{,}002$, deux jours après le dépôt : $n_1 = 1{,}309 \pm 0{,}002$, cinq jours après le dépôt : $n_1 = 1{,}311 \pm 0{,}002$.

2e échantillon : $n_1 = 1,330$ et deux jours après le dépôt : $n_1 = 1,331$.

Fluorure de calcium : 1er échantillon (préparé dans un mauvais vide, pression $> 10^{-4}$ mm. Hg, lame supprimant presque complètement le facteur de réflexion du verre) : $n_1 = 1,230$.

2e échantillon : $n_1 = 1,258 \pm 0,001$ et deux jours après le dépôt : $n_1 = 1,278 \pm 0,003$.

Fluorure de lithium : $n_1 = 1,360$ et deux jours après le dépôt : $n_1 = 1,369 \pm 0,002$.

Fluorure d'aluminium : $n_1 = 1,384 \pm 0,001$, le lendemain : $n_1 = 1,392 \pm 0,002$, six jours après le dépôt : $n_1 = 1,393$.

Ces résultats expérimentaux confirment ce que nous annoncions au début de ce chapitre, à savoir le fait que l'on ne peut jamais attribuer à une substance donnée un indice certain lorsqu'elle est déposée en couche mince. Seul le fluorure de magnésium paraît faire exception. On sait d'autre part que c'est cette substance qui fournit les couches antiréfléchissantes les plus adhérentes et résistantes. La constance de l'indice de réfraction est donc probablement liée aussi aux propriétés mécaniques des couches. Nous avons aussi plusieurs exemples de vieillissement des couches ; celui-ci s'accompagne toujours d'une augmentation de l'indice de réfraction, qui, dans un cas, a porté sur deux unités de la deuxième décimale.

L'utilisation de l'angle de Brewster relatif à la surface couche-support n'est pas commode. En effet, si l'on désigne par φ_{01} l'angle qui lui correspond dans le premier milieu, on trouve que :

$$n_1^2 = n_2^2 \frac{n_2^2 \pm \sqrt{n_2^4 - 4n_0^2 \sin^2 \varphi_{01}(n_2^2 - n_0^2 \sin^2 \varphi_{01})}}{2(n_2^2 - n_0^2 \sin^2 \varphi_{01})}.$$

Si $n_0 = 1$ et $n_2 = 1,523$, on trouve qu'il n'y aura un angle de Brewster relatif à la deuxième surface de la couche que pour des substances telles que $n_1 < 1,325$. Pour pouvoir appliquer la méthode à des couches d'indice plus élevé, il faut ou bien diminuer n_2 ou bien augmenter n_0 (pour $n_2 = 1,523$ et $n_0 = 1,33$, c'est-à-dire une couche immergée dans de l'eau, on trouve $n_1 < 2,74$). De toute façon, on est conduit à des angles d'incidence assez élevés et la méthode est moins précise que la précédente.

31. Méthodes polarimétriques. — Les méthodes polarimétriques sont plus sensibles que les méthodes photométriques ; c'est pourquoi elles ont été utilisées depuis plus longtemps, en particulier pour étudier les couches superficielles formées sur des surfaces exposées à l'air. Celles-ci ne modifient pas de façon appréciable le pouvoir réflecteur de la surface qu'elles recouvrent, mais font varier l'état de polarisation de la lumière réfléchie au voisinage de l'angle de Brewster d'une quantité qui est mesurable. On conçoit qu'elles seront particulière-

ment utiles dans le cas des couches d'épaisseurs faibles (inférieures à $\lambda/4n_1$).

Le principe de la méthode est bien connu. On étudie l'état de polarisation après réflexion d'un faisceau de lumière parallèle linéairement polarisée. On recherche en général l'incidence principale, c'est-à-dire l'incidence pour laquelle on a $\delta_{r\|} - \delta_{r\perp} = 90°$. C'est le procédé employé par Vašiček [27]. Si l'on désigne par φ_{0p} l'incidence principale, l'équation (19.8) montre que l'on doit avoir dans ce cas :

$$A_p A'_p - B_p B'_p = 0,$$

l'indice p caractérisant les valeurs que prennent les diverses quantités pour cette incidence principale. On doit finalement résoudre un système de deux équations qui n'est résoluble que par interpolation. Les mesures sont faites avec une lumière polarisée linéairement à 45° du plan d'incidence. Si l'on désigne par $\mathrm{tg}\,\gamma$ l'ellipticité de la vibration réfléchie (rapport du petit axe au grand axe de l'ellipse) et par $\varkappa$ l'orientation de son grand axe par rapport au plan d'incidence, on déduit de la mesure de ces deux quantités les angles Ψ_r et Δ_r par les formules suivantes, qui sont classiques :

$$\cos 2\Psi_r = \cos 2\gamma . \cos 2\varkappa,$$
$$\mathrm{tg}\,\Delta_r = \frac{\mathrm{tg}\,2\gamma}{\sin 2\varkappa}.$$

Rappelons les définitions de Δ_r et de Ψ_r données au paragraphe 19 :

$$\mathrm{tg}\,\Psi_r = \sqrt{\frac{R_{1\|}}{R_\perp}},$$
$$\Delta_r = \delta_{r\|} - \delta_{r\perp}.$$

On simplifierait beaucoup les calculs si l'on connaissait l'angle de Brewster $\overline{\varphi}_0$ sur la première surface de la lame, qui est tel que $r_{1\|} = 0$. Pour cette incidence, on a :

$$\mathrm{tg}^2\,\Psi_r = \frac{(n_0 \cos\varphi_2 - n_2 \cos\varphi_0)^2 (1 + r_{1\perp}^2 r_{2\perp}^2 + 2 r_{1\perp} r_{2\perp} \cos\alpha_1)}{(n_0 \cos\varphi_2 + n_2 \cos\varphi_0)^2 (r_{1\perp}^2 + r_{2\perp}^2 + 2 r_{1\perp} r_{2\perp} \cos\alpha_1)},$$

et puisque alors n_1 est connu ($n_1 = n_0\,\mathrm{tg}\,\overline{\varphi}_0$), on aura α_1 par l'équation :

$$\cos\alpha_1 = \frac{(1 + r_{1\perp}^2 r_{2\perp}^2) R_{0\|} - (r_{1\perp}^2 + r_{2\perp}^2)\,\mathrm{tg}^2\,\Psi_r}{2 r_{1\perp} r_{2\perp} (\mathrm{tg}^2\,\Psi_r - R_{0\|})}.$$

Nous avons désigné par $R_{0\|}$ le facteur de réflexion du support nu pour l'onde 2.

Malheureusement, on ne voit pas comment on pourrait déterminer cet angle autrement que par une mesure photométrique. On peut

simplement s'en servir à titre de vérification rapide des valeurs de n_1 et de d_1 obtenues par la détermination de γ_p et de $\varkappa_p$.

Une autre méthode très commode est utilisable seulement pour les couches minces dont l'épaisseur optique est supérieure à $\lambda/4$. Dans ce cas, il y aura une incidence φ_0^* pour laquelle la vibration réfléchie est rectiligne. Si l'on caractérise par un astérisque toutes les quantités mesurées sous cette incidence, il est évident, d'après les formules données au paragraphe 19, que $\alpha_1^* = \pi$, c'est-à-dire que $d_1 = \lambda/4n_1 \cos \varphi_1^*$, Si l'on a déterminé $\operatorname{tg} \Psi_r^* = B$, on peut montrer que $n_1^2 = x$ est racine de l'équation du troisième degré suivante :

$$a(1-B)x^3 + [a(e+Bd) - b(1+B)]x^2 + [c(1+B) + b(Bd-e)]x + c(e-Bd) = 0,$$

où l'on a posé :

$$a = \cos \varphi_0^* . \cos \varphi_2^*, \quad b = n_0 n_2, \quad c = n_0^3 n_2 \sin^2 \varphi_0^*,$$
$$d = ab + n_0^2 \sin^2 \varphi_0^*, \quad e = ab - n_0^2 \sin^2 \varphi_0^*.$$

Une fois n_1 déterminé, on connaîtra l'épaisseur de la couche en écrivant que $d_1 = \lambda/4\sqrt{n_1^2 - n_0^2 \sin^2 \varphi_0}$.

Nous avons décrit cette méthode dans une Note aux *Comptes Rendus* [39]. L'idée n'est pas originale, mais Vašiček [27] n'arrive pas à exprimer simplement n_1 en fonction des quantités connues, ce qui le conduit à des calculs longs. D'autre part, il ne remarque pas l'avantage principal de la méthode, qui est de pouvoir être utilisée avec une vibration rectiligne dans un azimut quelconque. Autrement dit, quelle que soit l'orientation de la vibration incidente, la vibration réfléchie sera toujours rectiligne. On fera donc des mesures avec une vibration incidente orientée arbitrairement, mais qui n'est pas dans un plan de symétrie. Désignons par A l'angle qu'elle fait avec le plan d'incidence (d'après ce que nous venons de dire, $A \neq 0^\circ$ et de 90°). φ_2^* sera déterminé pour A quelconque. On fera deux mesures, l'une avec la vibration incidente dans un azimut A_1 et l'autre avec cette vibration dans un azimut perpendiculaire à celui-ci ($A_1 + 90^\circ$). En général, on ne connaît pas facilement avec une bonne précision l'orientation de la vibration incidente par rapport au plan d'incidence. Les deux mesures permettront de déterminer B et A_1. Si $\varkappa_1$ et $\varkappa_2$ sont les angles dont les vibrations réfléchies ont tourné à partir des vibrations incidentes A_1 et $A_1 + 90^\circ$, et qui sont mesurables avec précision, et si l'on pose $y = \operatorname{tg} A_1$, on montre facilement que les quantités inconnues y et B sont données par les deux équations suivantes :

$$y^2 + (\operatorname{tg} \varkappa_1 + \operatorname{tg} \varkappa_2)y - 1 = 0, \qquad B = \frac{1 - y \operatorname{tg} \varkappa_1}{1 + y \operatorname{tg} \varkappa_1}.$$

Cette façon d'opérer permet des mesures plus précises que lorsque $A = 45°$. En effet, dans ce cas, si la couche a une épaisseur optique peu supérieure à un quart de longueur d'onde, la courbe expérimentale $\gamma(\varphi_0)$ est très aplatie et, comme elle coupe l'axe des abscisses sous un angle très petit, son point d'intersection avec cet axe est difficile à déterminer. Par contre, en faisant varier A, on peut s'arranger à modifier l'aspect de la courbe précédente. En effet, si Ψ_{r0} est l'angle correspondant à $A = 45°$, et Ψ_r celui à un azimut A quelconque, on a $\operatorname{tg} \Psi_r = \operatorname{tg} \Psi_{r0} . \operatorname{tg} A$. Puisque, d'autre part :

$$\sin 2\gamma = \sin 2\Psi_r . \sin \Delta ,$$

il est évident que lorsque Ψ_r croît γ croît, et ceci pourra ainsi être obtenu uniquement par la variation de A.

On voit maintenant comment la méthode utilisant φ_0^* peut donner de bons résultats, à condition de l'appliquer avec une vibration incidente dans un azimut A convenable. Il sera d'ailleurs préférable, particulièrement pour les couches dont l'épaisseur optique est peu supérieure à $\lambda/4$, de faire deux mesures dans des azimuts différant peu l'un de l'autre, c'est-à-dire que l'on aura A_1 et $A_1 + \theta$ au lieu de A_1 et $A_1 + 90°$. Dans ce cas, on trouve que $y = \operatorname{tg} A_1$ est solution de l'équation :

$$(y^2 - 1)(\operatorname{tg} \theta + \operatorname{tg} x_2) . \operatorname{tg} \theta + y[\operatorname{tg} x_1 - \operatorname{tg} x_2 - 2 \operatorname{tg} \theta + (\operatorname{tg} x_1 + \operatorname{tg} x_2) . \operatorname{tg}^2\theta] = 0.$$

La quantité $B = \operatorname{tg} \Psi_r^*$ est donnée par :

$$B = \frac{y \operatorname{tg} x_1 - 1}{y^2 + y \operatorname{tg} x_1} .$$

Une autre méthode consiste à étudier des couches immergées dans des liquides d'indices différents. Lorsque l'indice du liquide est égal à celui de la couche, l'onde réfléchie est polarisée linéairement quel que soit l'indice de la couche. Cette méthode a été employée par de Mallemann et Suhner [29]. On pourrait d'ailleurs se servir d'une méthode analogue, mais en faisant de la photométrie sous incidence normale. On mesure le facteur de réflexion d'un support traité sur une moitié de sa surface. Lorsque la partie traitée réfléchit autant que la partie non traitée, c'est que $n_0 = n_1$, c'est-à-dire que l'indice du liquide dans lequel est immergée la lame, est égal à celui de la couche.

L'étude de l'état de polarisation de la lumière transmise par une couche mince conduit à des méthodes analogues aux précédentes, mais dont on ne se sert pas, étant donné le peu de précision des mesures.

Remarque. — Lorsque le support est absorbant, certaines des méthodes précédentes sont encore valables.

Couche mince absorbante.

32. Méthode générale. — Dans ce cas, on doit déterminer trois quantités : les « indices » et l'épaisseur de la lame. Il suffit donc de trois mesures. On peut, par exemple, mesurer les facteurs de réflexion R_1 et R'_1 côté air et côté support, ainsi que le facteur de transmission T_1 en incidence normale. On est conduit à des calculs longs et compliqués.

Murmann [40] et Rouard [41] ont utilisé une méthode empirique qui suppose connue l'épaisseur d_1 de la couche. On trace deux familles de courbes $R_1(\nu_1)$ et $R'_1(\nu_1)$ pour diverses valeurs de $\varkappa_1$, d_1 étant supposé connu. On détermine ensuite graphiquement les valeurs de ν_1 et de $\varkappa_1$ qui donnent des facteurs de réflexion égaux aux valeurs trouvées expérimentalement pour l'épaisseur d_1. On obtient ainsi deux courbes qui se coupent ; chaque point d'intersection satisfait à la fois à R_1 et à R'_1. On voit, par la description de cette méthode, son manque de précision. Il nous semble inutile d'insister là-dessus.

Une méthode théoriquement complète est celle préconisée par Försterling [42]. Elle utilise des mesures polarimétriques faites sous l'incidence brewstérienne correspondant au passage air-support, c'est-à-dire sous un angle φ_0 tel que $\operatorname{tg}\varphi_0 = n_2/n_0$. Alors $r_{1\|} = -r_{2\|}$. On détermine les trois quantités $\operatorname{tg}\Psi_r e^{i\Delta_r}$, $\operatorname{tg}\Psi'_r e^{i\Delta'_r}$ et $\operatorname{tg}\Psi_t e^{i\Delta_t}$, les quantités primées se rapportant, comme toujours, à une onde incidente dans le support. On forme les quantités :

$$A = \frac{1 - \dfrac{\operatorname{tg}\Psi'_r}{\operatorname{tg}\Psi_r} e^{i(\Delta'_r - \Delta_r)}}{1 + \dfrac{\operatorname{tg}\Psi'_r}{\operatorname{tg}\Psi_r} e^{i(\Delta'_r - \Delta_r)}}$$

$$B = \frac{\operatorname{tg}\Psi_r}{\operatorname{tg}\Psi_t} e^{i(\Delta_r - \Delta_t)}$$

et les indices de la couche ($n_1 = \nu_1 - i\varkappa_1$) se déduisent de l'équation :

$$y - \frac{1}{y} = Q,$$

où :

$$y = \frac{2n_2^2 n_0^2}{n_2^2 - n_0^2}\left[\frac{1}{n_0^2 + (n_2^2 - n_0^2)\cos^2\varphi_0} - \frac{1}{n_1^2}\right],$$

$$Q = \frac{n_2^2 + n_0^2}{n_2^2 - n_0^2} \, \frac{2(n_0^2 \sin^2\varphi_0 + n_2^2\cos^2\varphi_0)}{n_0 n_2} B(A - 1).$$

Les calculs sont assez longs. Il est préférable de poser $y = e^{iz}$, car alors $y - \dfrac{1}{y} = 2i\sin z$ et l'on peut déduire le nombre complexe z directement des tables.

Connaissant ν_1 et $\varkappa_1$, on aura l'épaisseur de la couche en résolvant l'équation :

$$\cotg \frac{\alpha_1}{2} = - iA \frac{n_0(n_1^2 - 2n_0^2 \sin^2 \varphi_0)}{(n_2^2 - n_0^2)\sqrt{n_1^2 - n_0^2 \sin^2 \varphi_0} \cos \varphi_0}.$$

Les mesures faites sous la direction de Försterling ont conduit par application de cette méthode, à des valeurs de d_1/λ qui ne sont pas réelles, la partie imaginaire de cette quantité étant trop importante pour être justifiée par les erreurs de mesure. Il se pourrait donc que l'hypothèse des couches minces métalliques homogènes et isotropes soit à reviser. Ceci montre l'intérêt qu'il y aurait à faire des mesures sur de telles couches et surtout des mesures assez précises pour pouvoir trancher la question.

Deux couches minces transparentes sur support quelconque

33. Formules générales. — On a beaucoup étudié ces dernières années les propriétés optiques du système formé par deux couches minces transparentes sur support transparent. En effet, on dispose alors de deux paramètres de plus que lorsqu'on a une seule couche, ce qui permet de résoudre de façon plus complète les problèmes qui se posaient déjà dans le cas d'une seule couche. Les calculs numériques auxquels on est alors conduit ne sont pas longs et sont très faciles à effectuer.

Les formules générales se déduisent simplement de celles relatives à une seule couche en appliquant un résultat que nous avons démontré ailleurs [6]. Pour obtenir l'expression du coefficient de réflexion ${}_2r$ du support recouvert de deux couches minces, il suffit de remplacer dans l'expression de ${}_1r$ le coefficient de réflexion r_2 dû à la deuxième surface par le coefficient de réflexion de la deuxième couche tout entière. On trouve alors que :

$${}_2r = \frac{r_1 e^{i(\alpha_1+\alpha_2)} + r_2 e^{i\alpha_2} + r_3 + r_1 r_2 r_3 e^{i\alpha_1}}{e^{i(\alpha_1+\alpha_2)} + r_1 r_2 e^{i\alpha_2} + r_2 r_3 e^{i\alpha_1} + r_1 r_3},$$

les notations étant celles que nous avons toujours employées, c'est-à-dire que les indices des r désignent le numéro de la surface à laquelle ils se rapportent compté du premier milieu vers le support et ceux de α le numéro de la couche compté dans le même ordre.

Il s'ensuit que le facteur de réflexion R_2 des deux couches est de la forme :

$$R_2 = \frac{A + B\cos\alpha_1 + C\cos\alpha_2 + D\cos(\alpha_1+\alpha_2) + E\cos(\alpha_1-\alpha_2)}{F + B\cos\alpha_1 + C\cos\alpha_2 + D\cos(\alpha_1+\alpha_2) + E\cos(\alpha_1-\alpha_2)},$$

avec :

$$A = r_1^2 + r_2^2 + r_3^2 + r_1^2 r_2^2 r_3^2, \qquad D = 2r_1 r_3,$$
$$B = 2r_1 r_2(1 + r_3^2), \qquad E = 2r_1 r_2^2 r_3,$$
$$C = 2r_2 r_3(1 + r_1^2), \qquad F = 1 + r_1^2 r_2^2 + r_1^2 r_3^2 + r_2^2 r_3^2.$$

Si le support est absorbant, la formule précédente reste valable à condition de tenir compte du déphasage introduit par la réflexion métallique sur le support, c'est-à-dire que si l'on pose $r_3 = \rho_3 e^{i\theta_3}$, il faudra remplacer α_2 par $\alpha_2 - \theta_3$ et r_3 par ρ_3 dans cette formule.

Il est préférable d'utiliser au lieu de R_2 la quantité $T_2 = 1 - R_2$ qui représente le facteur de transmission de notre système lorsque le support est transparent. On a :

$$T_2 = \frac{(1 - r_1^2)(1 - r_2^2)(1 - r_3^2)}{F + B\cos\alpha_1 + C\cos\alpha_2 + D\cos(\alpha_1 + \alpha_2) + E\cos(\alpha_1 - \alpha_2)}.$$

Ces formules sont encore valables lorsqu'on examine les lames en incidence oblique. Il suffit simplement de donner aux r_i des valeurs convenables et de se rappeler que $\alpha_i = 4\pi n_i d_i \cos\varphi_i/\lambda$.

Si les divers milieux sont peu dispersifs, les variations de T_2 avec λ se font uniquement par l'intermédiaire des α_2. D'une façon générale, on peut dire que les variations de T_2 avec d_1 ou avec d_2 sont périodiques.

On peut chercher à annuler R_2, c'est-à-dire à réaliser des couches doubles anti-reflets. Puisque α_1 et α_2 sont proportionnels à d_1 et d_2 respectivement, R_2, et donc aussi T_2, aura une valeur stationnaire lorsque :

$$\frac{\partial y}{\partial \alpha_1} = \frac{\partial y}{\partial \alpha_2} = 0$$

avec :

$$y = F + B\cos\alpha_1 + C\cos\alpha_2 + D\cos(\alpha_1 + \alpha_2) + E\cos(\alpha_1 - \alpha_2).$$

On est conduit alors à résoudre le système d'équations suivant :

$$\begin{cases} B\sin\alpha_1 + D\sin(\alpha_1 + \alpha_2) + E\sin(\alpha_1 - \alpha_2) = 0, \\ C\sin\alpha_2 + D\sin(\alpha_1 + \alpha_2) - E\sin(\alpha_1 - \alpha_2) = 0, \end{cases} \qquad (33.1)$$

dont un système de solutions est $\alpha_1 = m\pi$, $\alpha_2 = m'\pi$ avec m et m' entiers. Ce résultat était presque évident en envisageant les interférences qui se produisent dans chaque couche. Lorsque les épaisseurs optiques des deux couches sont des multiples impairs de $\lambda/4$, on a pour R_2 l'expression suivante :

$$R_2 = \left(\frac{n_1^2 n_3 - n_2^2 n_0}{n_1^2 n_3 + n_2^2 n_0}\right)^2, \qquad (33.2)$$

qui montre que pour annuler le facteur de réflexion du support, on peut utiliser deux couches d'épaisseur optique $\lambda/4$ dont les indices doivent satisfaire à la relation $n_2/n_1 = \sqrt{n_3/n_0}$. C'est un résultat connu, qui a été énoncé pour la première fois par Mooney [43]. Lorsque l'épaisseur optique d'une couche est multiple entier de $\lambda/2$, on sait, d'après un théorème général, qu'elle se comporte comme si elle n'existait pas.

Mooney, en résolvant le système (33.1) n'a pas remarqué qu'il avait une autre solution en dehors de celle que nous venons de signaler. On trouve en effet une autre solution, qui est plus intéressante que la précédente. On peut aussi la déduire par un raisonnement plus simple. En effet, pour que $R_2 = 0$, il faut que ${}_2r = 0$ et ceci sera obtenu lorsqu'on annule à la fois la partie réelle et la partie imaginaire du numérateur de ${}_2r$. On trouve alors que les épaisseurs doivent être reliées aux indices de réfraction des couches par les deux relations :

$$\left\{\begin{aligned} \cos\alpha_1 &= \frac{-r_1^2 - r_2^2 + r_3^2 + r_1^2 r_2^2 r_3^2}{2r_1 r_2(1 - r_3^2)}, \\ \cos\alpha_2 &= \frac{r_1^2 - r_2^2 - r_3^2 + r_1^2 r_2^2 r_3^2}{2r_2 r_3(1 - r_1^2)}. \end{aligned}\right. \tag{33.3}$$

Pour que cette solution existe, il faut que l'on ait $|\cos\alpha_1|$ et $|\cos\alpha_2|$ inférieurs à l'unité. Ceci fournit une inégalité que doivent vérifier les indices des divers milieux :

$$(n_0 - n_3)(n_1 - \sqrt{n_0 n_3})(n_2 - \sqrt{n_0 n_3})(n_2\sqrt{n_0} - n_1\sqrt{n_3}) \leqslant 0.$$

Cette deuxième possibilité d'annuler le facteur de réflexion du support est plus intéressante que la précédente, car elle laisse une plus grande liberté dans le choix des substances dont sont faites les couches.

Nous avons étudié dans une Note aux *Comptes Rendus* [44] les possibilités d'annuler le facteur de réflexion des métaux en les recouvrant de deux couches minces transparentes. Les épaisseurs seront choisies d'après (33.3), sans oublier d'y remplacer α_2 par $\alpha_2 - \theta_2$ et r_3 par ρ_3. La condition à laquelle doivent satisfaire les indices s'écrit ici :

$$(\rho_3^2 - r^2)(\rho_3^2 - r'^2) \leqslant 0, \tag{33.4}$$

où l'on a posé :

$$r = \frac{r_1 - r_2}{1 - r_1 r_2}, \qquad r' = \frac{r_1 + r_2}{1 + r_1 r_2}.$$

La signification physique des quantités r et r' est bien simple. r est le coefficient de réflexion sur une couche d'indice n_1 et d'épais-

seur optique multiple impair de $\lambda/4$ déposée sur un support d'indice n_2, tandis que r' est le coefficient de réflexion lorsque l'épaisseur optique de la couche est un multiple entier de $\lambda/2$, ou, ce qui revient au même, le coefficient de réflexion à la surface de séparation de deux milieux d'indices n_0 et n_2. L'inégalité (33.4) signifie que ρ_3^2 doit être compris entre r^2 et r'^2.

Dans le cas de l'incidence normale, on a :

$$r = \frac{n_0 n_2 - n_1^2}{n_0 n_2 + n_1^2}, \qquad r' = \frac{n_0 - n_2}{n_0 + n_2}.$$

Si l'on pose $n_1^2 = N_1$ et $n_2^2 = N_2$, (33.4) montre qu'ils doivent vérifier l'inégalité :

$$\left.\begin{array}{l}[n_0(\nu_3^2 + \varkappa_3^2)N_1 - n_0^2\nu_3 N_2 + n_0 N_1 N_2 - \nu_3 N_1^2] \\ \qquad [(\nu_3 - n_0)N_2 + n_0(n_0\nu_3 - \nu_3^2 - \varkappa_3^2] \geqslant 0\end{array}\right\} \quad (33.5)$$

Les points du plan N_1ON_2 qui vérifient (33.5) sont compris dans des régions limitées par la droite :

$$N_2 = n_0 \frac{n_0\nu_3 - \nu_3^2 - \varkappa_3^2}{n_0 - \nu_3} = c \qquad \text{(D)}$$

et par l'hyperbole :

$$\nu_3 N_1^2 - n_0 N_1 N_2 - n_0(\nu_3^2 + \varkappa_3^2)N_1 + n_0^2\nu_3 N_2 = 0. \qquad \text{(H)}$$

Celle-ci a pour asymptotes la verticale $N_1 = n_0\nu_3$ et la droite :

$$n_0 N_2 = \nu_3 N_1 - n_0\varkappa_3^2.$$

La droite (D) coupe (H) aux points $N_1 = n_0^2$ et $N_1 = c$.

Avec ces données, on tracera rapidement les courbes (H) et (D) correspondant à un support donné. Ceci permettra de voir rapidement quels sont les métaux dont on peut annuler les facteurs de réflexion. On constate qu'étant donné les indices des couches minces transparentes que l'on sait déposer actuellement, on ne peut annuler que les facteurs de réflexion des métaux qui ne réfléchissent pas beaucoup ($R_0 \leqslant 0{,}5$ environ).

Il est probable qui si l'on opérait en incidence oblique, on pourrait annuler R_2. Ceci permettrait alors la construction de miroirs polarisant linéairement un faisceau de lumière incidente naturelle. On pourrait réaliser des filtres à bande coupante, par ce procédé. Nous n'avons pas encore effectué une étude détaillée pour connaître les possibilités de tels systèmes, mais nous nous proposons de le faire dans un proche avenir.

34. Augmentation du facteur de réflexion du support. — Ce problème est particulièrement intéressant dans le cas des couches doubles. R_2 sera maximum, d'après ce que nous avons vu au paragraphe précédent, lorsque les deux couches auront une épaisseur optique multiple impair de $\lambda/4$ et sa valeur sera donnée alors par la formule (33.2) :

$$R_2 = \left(\frac{n_1^2 n_3 - n_2^2 n_0}{n_1^2 n_3 + n_2^2 n_0}\right)^2.$$

Donnons un exemple pour préciser jusqu'à quelle valeur on peut augmenter le facteur de réflexion du support. Prenons un crown d'indice $n_3 = 1{,}5$ et tel que $R_0 = 0{,}04$. Recouvrons-le d'une couche de cryolithe ($n_2 = 1{,}3$) et d'une autre, d'oxyde de titane ($n_1 = 2{,}5$) d'épaisseurs convenables. On trouve que $R_2 = 0{,}48$, tandis que le même verre recouvert d'une couche d'oxyde de titane seulement donnerait $R_1 = 0.375$. Avec de telles doubles couches, on résout au mieux le problème qui consiste à séparer en deux parties égales l'intensité du faisceau incident ($R_2 = T_2 = 0{,}5$). On sait l'intérêt pratique qui s'attache à cette question.

Un autre problème intéressant dans la pratique, et que nous avons déjà signalé plus haut, est l'augmentation du pouvoir réflecteur des métaux. Nous avons vu qu'avec une seule couche mince transparente, on ne peut espérer augmenter beaucoup le facteur de réflexion des métaux. Avec deux couches minces, nous avons des possibilités plus grandes. Nous avons indiqué les principaux résultats de l'étude de ce cas dans une Note aux *Comptes-Rendus* [30]. La première couche doit avoir une épaisseur optique multiple impair de $\lambda/4$, tandis que la seconde doit être telle que l'on ait $\alpha_2 = \theta_3 + 2m\pi$. Quant aux indices, il faut choisir n_1 aussi élevé que possible et n_2 aussi faible que possible. On démontre que si les épaisseurs sont choisies comme on vient de l'indiquer et si $n_1 > n_2$, on augmente toujours le facteur de réflexion du métal ($R_2 > R_0$). On remarquera, et ceci est important, que l'épaisseur optique de la deuxième couche, compte tenu du déphasage introduit par la réflexion métallique, est équivalente à $\lambda/2$. On aurait pu penser *a priori* que si les deux couches ont des épaisseurs optiques équivalentes à $\lambda/4$, on obtient le meilleur résultat. C'est ce qu'a indiqué Turner [45] dans un article que nous avons déjà critiqué [46]. On peut montrer, au contraire, que dans ce cas, on abaisse toujours le facteur de réflexion du support ($R_2 < R_0$).

Voici les résultats que l'on peut obtenir avec une couche de cryolithe ($n_2 = 1{,}3$) recouverte d'une couche d'oxyde de titane ($n_1 = 2.5$). Nous donnons pour chaque métal deux valeurs de R_2 : la première R_{2m}, correspond à deux couches telles que α_1 et $\alpha_2 - \theta_3$ soient multiples impairs de $\lambda/4$; la deuxième, R_{2M}, à deux couches dont la première a

la même épaisseur que dans le cas précédent, tandis que la deuxième est telle que $\alpha_2 = \theta_3 + 2m\pi$.

	R_{2m}	R_{2M}	R_0
Argent	0,5367	0,9737	0,9516
Aluminium	0,2730	0,9471	0,9024
Chrome	0,0103	0,8683	0,6606
Rhodium	0,0190	0,8770	0,7784

Nous avons fait un essai pour réaliser de telles doubles couches sur l'aluminium. La figure 8 montre les résultats que nous avons obtenus. On constate une augmentation du facteur de réflexion de l'aluminium pour les longueurs d'onde supérieures à $\lambda = 0{,}600\ \mu$ environ. Il est

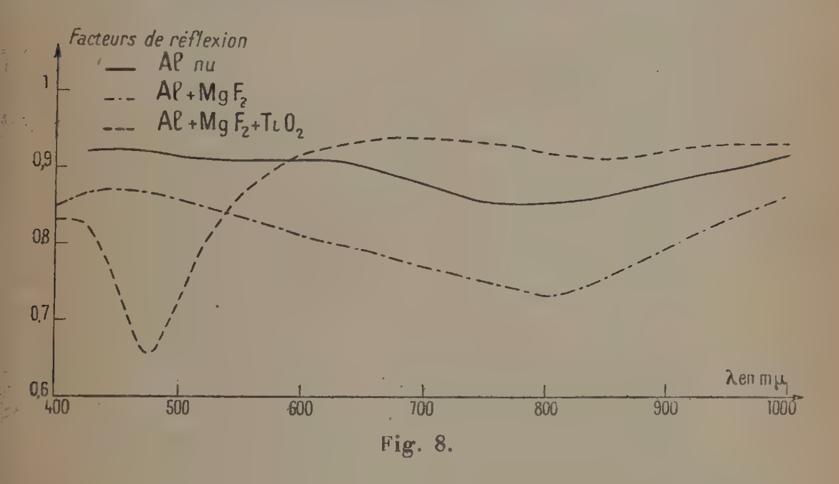


Fig. 8.

certain qu'on pourrait obtenir des résultats meilleurs. La difficulté consiste à bien choisir l'épaisseur de la couche de faible indice, épaisseur qui dépend des paramètres optiques du métal. Ceci montre l'utilité pratique de connaître ces paramètres. D'autre part, l'aluminium a été à l'air avant d'être recouvert de la couche de faible indice (fluorure de magnésium). Il a pu se recouvrir d'une couche d'alumine,

de façon que finalement on avait de l'aluminium recouvert de trois couches minces transparentes, ce qui changeait tout à fait ses propriétés. Il serait d'ailleurs possible de recouvrir le métal sans le placer au contact de l'air en aménageant convenablement l'enceinte où l'on effectue la vaporisation. Quant à l'aluminium nu, il a pu se couvrir d'une couche d'alumine assez épaisse (plus épaisse que celle de l'échantillon traité par la suite) de façon que la comparaison entre R_0 et R_2 n'est pas tout à fait licite. Quoi qu'il en soit, on vérifie que $R_2 > R_0$ et pour $\lambda = 0,750\,\mu$, on a même $R_2 \simeq 0,$[illegible]3 au lieu de $R_0 \simeq 0,855$.

	p	0	1	2	3
Argent	R_M . . .	0,9737	0,9928	0,9980	0,9995
	R_m . . .	0,5367	0,0747	0,1282	0,5968
Aluminium	R_M . . .	0,9471	0,9855	0,9950	0,9989
	R_m . . .	0,2730	0,0055	0,3878	0,7766
Chrome	R_M . . .	0,8583	0,9625	0,9897	0,9972
	R_m . . .	0,0103	0,2548	0,6986	0,9076
Rhodium	R_M . . .	0,8770	0,9652	0,9905	0,9974
	R_m . . .	0,0190	0,2247	0,6793	0,9005

Il est intuitif que l'on pourra augmenter d'autant plus le facteur de réflexion du métal, que l'on pourra déposer plusieurs couches convenablement choisies. Les meilleurs résultats seront obtenus lorsque les épaisseurs optiques des premières couches seront des multiples impairs de $\lambda/4$, tandis que celle de la dernière couche doit être choisie comme dans le cas de deux couches. Le plus simple est d'utiliser des lames alternées d'indices fort et faible, par exemple, $n_1 = n_3 = \ldots = 2,5$ et $n_2 = n_4 = \ldots = 1,3$. On peut même évaluer rapidement la valeur du facteur de réflexion obtenu dans ce cas. Nous n'entrerons pas dans le détail des calculs, qui nous entraînerait trop loin. Supposons que le métal soit recouvert de $2p + 2$ couches minces

d'indices alternativement n_1 et n_2. Le facteur de réflexion R_{2p+2} du métal ainsi recouvert est :

$$R_{2p+2,M} = \left(\frac{\rho + \rho_3}{1 + \rho\rho_3}\right)^2$$

en posant :

$$\rho = \frac{n_1^{2p+2} - n_0 n_2^{2p+1}}{n_1^{2p+2} + n_0 n_2^{2p+1}}.$$

Si l'on modifie l'épaisseur de la dernière couche de façon à avoir $\alpha_{2p+2} = (2m + 1)\pi +$ déphasage introduit par la réflexion métallique, on a :

$$R_{2p+2,m} = \left(\frac{\rho - \rho_3}{1 - \rho\rho_3}\right)^2.$$

Le tableau ci-contre donne quelques résultats numériques à titre d'indication.

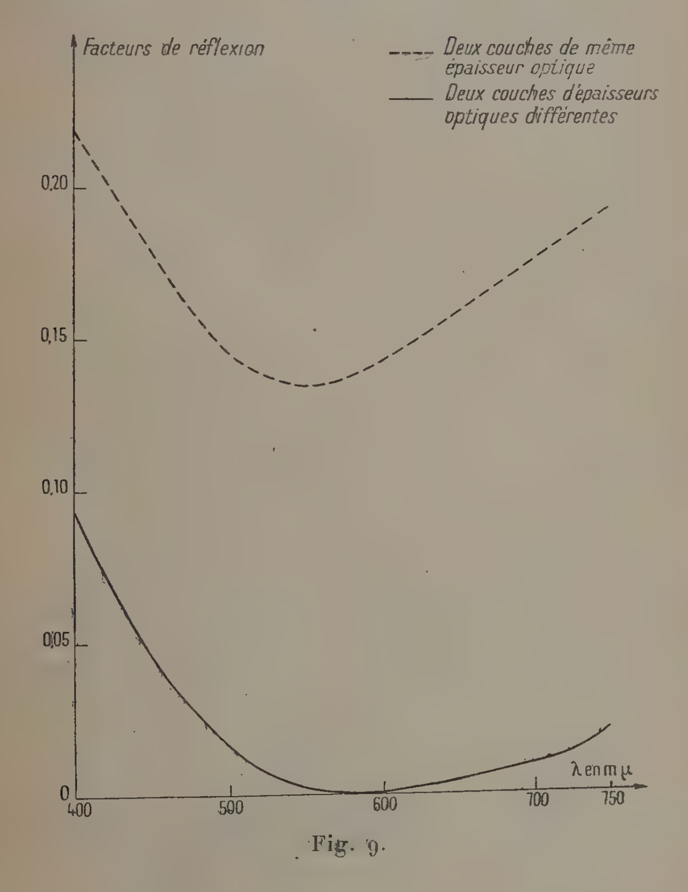


Fig. 9.

Exemples. — Il n'est peut-être pas inutile de donner quelques exemples numériques qui précisent les résultats que l'on peut obtenir avec des couches doubles. Pour commencer, nous reprendrons un exemple donné par Mooney dans l'article déjà cité [43]. Il s'agit de deux couches ayant toutes les deux une épaisseur optique d'un quart de longueur d'onde pour le milieu du spectre visible ($\lambda = 0{,}550\ \mu$) et dont les indices sont choisis de façon à ce que R_2 soit nul pour cette

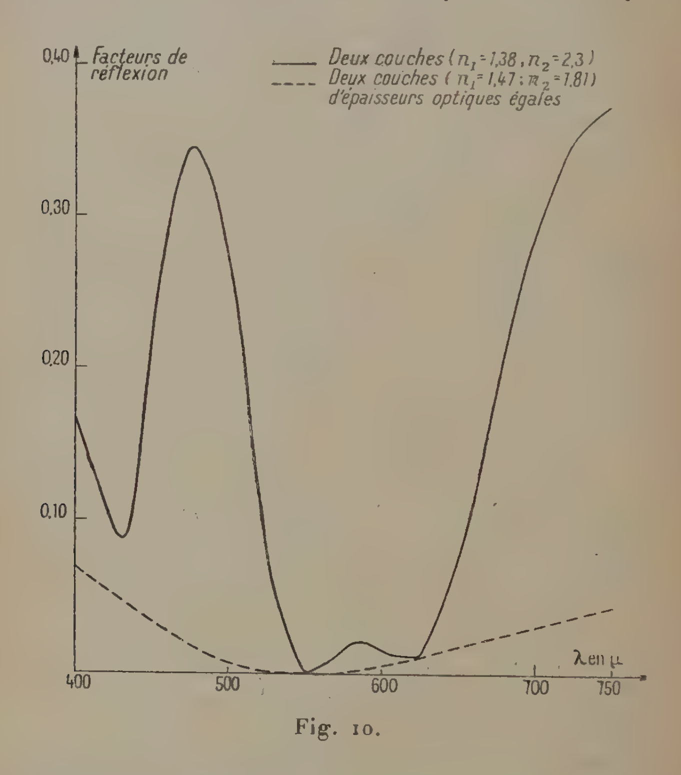


Fig. 10.

longueur d'onde. On a pris $n_0 = 1$; $n_1 = 1{,}47$; $n_2 = 1{,}81$; $n_3 = 1{,}52$, nombres qui vérifient la relation $n_2/n_1 = \sqrt{n_3/n_0}$. La première couche pourrait être une couche de silice et la deuxième, une couche d'alumine. La courbe des variations de R_2 avec λ donnée par Mooney est erronée, car il indique un facteur de réflexion plus faible à l'extrémité bleue du spectre visible qu'à son extrémité rouge, quand c'est le contraire qui a lieu en réalité. La figure 10 reproduit le résultat de nos calculs.

Voici maintenant un exemple de deux couches dont l'épaisseur optique n'est pas d'un quart de longueur d'onde, mais qui est déter-

minée par la condition (33.3). Nous avons pris $n_0 = 1$; $n_1 = 1{,}38$ (fluorure d'aluminium) ; $n_2 = 2{,}5$ (oxyde de titane) ; $n_3 = 1{,}52$ et $n_1 d_1 = 0{,}350\,\lambda$, $n_2 d_2 = 0{,}0435\,\lambda$ pour la longueur d'onde $\lambda = 0{,}585\,\mu$. Dans ce cas, on a $R_2 = 0$ pour cette longueur d'onde. On remarquera que la couche déposée sur le verre est très mince, tandis que celle qui est au contact de l'air a une épaisseur optique de l'ordre de $\lambda/3$. Il s'ensuit que l'épaisseur optique totale des deux couches est d'envi-

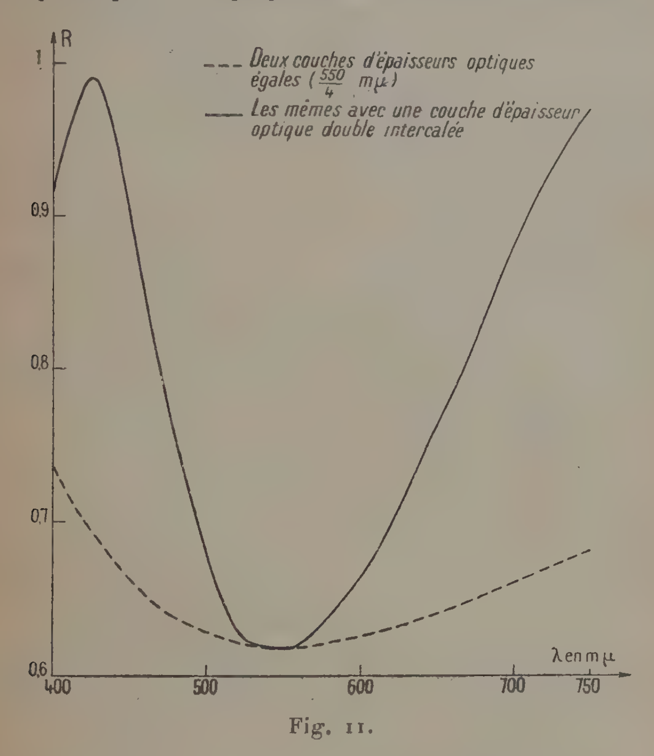


Fig. 11.

ron $0{,}39\,\lambda$, c'est-à-dire inférieure à celle qu'auraient deux couches d'épaisseur optique $\lambda/4$. Sur la figure 9 on a tracé en même temps que la courbe correspondant à ce cas, celle qui correspond à deux couches de mêmes indices ($n_1 = 1{,}38$; $n_2 = 2{,}5$) et d'épaisseurs optiques égales ($n_1 d_1 = n_2 d_2 = \lambda/4$ pour $\lambda = 0{,}550\ \mu$). La figure 10 représente encore les mêmes couches, mais telles que $n_1 d_1 = 1{,}350\,\lambda$ et $n_2 d_2 = 1{,}0435\,\lambda$. On remarquera que la figure 9 représente, avec une dilatation des abscisses, la portion de la courbe de la figure 10 comprise entre $0{,}525\ \mu$ et $0{,}580\ \mu$ environ, ce qui est naturel.

Nous donnerons maintenant un exemple de l'effet d'une couche

d'épaisseur optique $\lambda/2$ pour une certaine longueur d'onde sur la transmission spectrale d'une système de couches. Nous prendrons d'abord deux couches d'indices 2,3 (sulfure de zinc) et 1,38 d'épaisseurs optiques égales à $\lambda/4$ pour $\lambda = 0{,}550\ \mu$. Ensuite, nous interposerons entre ces couches, une autre, d'oxyde de titane et d'épaisseur optique $\lambda/2$ pour la même longueur d'onde de façon à avoir alors $n_1 = 2{,}3$; $n_2 = 2{,}5$; $n_3 = 1{,}38$; $n_4 = 1{,}52$.

La figure 11 montre les résultats obtenus dans ces deux cas. Nous avons tracé le facteur de transmission en fonction de la longueur d'onde. On remarquera la grande sélectivité obtenue par ce procédé.

Ces quelques exemples numériques sont destinés à donner une idée de la diversité des résultats que l'on peut obtenir avec des moyens très simples.

Les systèmes de couches minces alternées

35. Généralités. — Nous définirons un système de couches minces alternées par les deux propriétés suivantes : 1° il est formé de couches d'indices n_1 et n_2 qui alternent et 2° les épaisseurs des couches d'une substance donnée sont toujours les mêmes. Avec nos notations, ceci veut dire que le système de couches minces alternées est caractérisé par la succession d'indices $n_1, n_2, n_1, n_2, \ldots$ et d'épaisseurs $d_1, d_2, d_1, d_2, \ldots$ De tels systèmes sont utilisés dans la pratique. Mary Banning [47] en a fait une étude expérimentale assez détaillée.

Du point de vue mathématique, le problème qui se pose est celui de la propagation des ondes dans un milieu périodique. On peut donc le rattacher au problème analogue plus général que nous avons traité dans la première partie de ce travail. Dans notre cas, la fonction qui caractérise optiquement les milieux traversés par la lumière est une fonction en créneaux. On pourrait traiter le problème en décomposant cette fonction en série de Fourier et en intégrant l'équation différentielle ainsi obtenue, qui est une équation de Hill. Mais les calculs seraient alors très difficiles et on ne pourrait pas apercevoir rapidement les résultats essentiels.

Lord Rayleigh a traité un problème analogue [48], mais en supposant que tous les milieux sont transparents et que les milieux extrêmes ont aussi un indice de réfraction n_2. Notre calcul est applicable, ainsi qu'on le verra, à des milieux absorbants et de plus on ne suppose rien sur les indices des milieux extrêmes ; mieux encore, on peut même avoir un système de couches minces alternées comprises entre des couches minces quelconques. Lord Rayleigh reprend en réalité un travail plus ancien de Stokes [49], dans lequel celui-ci étudiait une pile de lames en n'envisageant que les intensités, sans tenir compte des interférences qui peuvent se produire dans les lames.

Lord Rayleigh commet une erreur à la fin de son mémoire, car il affirme que lorsqu'une des substances est déposée en couches d'épaisseur optique multiple entier $\lambda/2$ on retrouve le facteur de réflexion d'une couche de l'autre substance. D'après un théorème général que nous avons souvent cité, les couches en $\lambda/2$ se comportent comme si elles n'existaient pas et, par conséquent, on doit retrouver le facteur de réflexion dû à une couche de l'autre substance d'épaisseur égale à la somme des épaisseurs de toutes les couches semblables [1].

Un autre problème analogue a été traité par C. Mauguin [50] qui a étudié de cette façon la réflexion des rayons X par les cristaux. Tous les problèmes de propagations d'ondes dans des milieux périodiques peuvent être résolus de cette façon, tout au moins en première approximation. En particulier, c'est de la sorte qu'on fera la théorie des plaques Lippmann la plus cohérente et probablement la plus proche de la réalité physique.

36. Méthode de calcul. — Nous avons indiqué dans une Note aux *Comptes Rendus* [51] la méthode calcul que nous pensons être la plus commode et la plus rapide. Nous l'avons aussi brièvement indiquée dans la première partie de ce travail, car elle s'applique dans des cas plus généraux que ceux que nous étudions maintenant. Nous poserons $\beta_i = \alpha_i/2$ et la matrice relative à deux couches minces d'indices n_1 et n_2 s'écrira :

$$[F] = \begin{bmatrix} \cos\beta_1\cos\beta_2 - \frac{n_2}{n_1}\sin\beta_1\sin\beta_2 & i\left(\frac{\sin\beta_1\cos\beta_2}{n_1} + \frac{\sin\beta_2\cos\beta_1}{n_2}\right) \\ i(n_1\sin\beta_1\cos\beta_2 + n_2\sin\beta_2\cos\beta_1) & \cos\beta_1\cos\beta_2 - \frac{n_1}{n_2}\sin\beta_1\sin\beta_2 \end{bmatrix}$$

En réalité, n_1 et n_2 sont les « admittances » des milieux, c'est-à-dire que si l'on étudie ce qui se passe en incidence oblique, il faudra remplacer n_i par $n_i\cos\varphi_i$ pour l'onde 1 et par $n_i/\cos\varphi_i$ pour l'onde 2. Les couches peuvent, naturellement, être absorbantes. Il résulte de ceci que n couches doubles superposées seront caractérisées par la matrice $[F]^n$. Or on démontre (voir annexe), que les éléments de $[F]^n$ s'expriment simplement en fonction de ceux de $[F]$ par l'intermédiaire des polynômes de Tchébychev. Rappelons que ces polynômes peuvent être définis par les relations suivantes :

$$C_n(x) = 2\cos n\theta \qquad S_n(x) = \frac{\sin(n+1)\theta}{\sin\theta} \qquad \text{avec :} \quad x = 2\cos\theta \text{ si } |x| \leqslant 2,$$

(1) Dans les *Scientific Papers* de Lord Rayleigh, cette erreur est corrigée par l'éditeur, W. F. Sedgwick, lequel ne remarque toutefois pas que le résultat qu'il trouve correspond à une couche m fois plus épaisse que les diverses couches (en supposant qu'il y ait en tout $2m$ couches).

ou :

$$C_n(x) = 2 \operatorname{ch} n\theta \qquad S_n(x) = \frac{\operatorname{sh}(n+1)\theta}{\operatorname{sh}\theta} \qquad \text{avec :} \qquad x = 2 \operatorname{ch}\theta \text{ si } |x| \geqslant 2.$$

Dans notre cas, l'argument de ces polynômes est :

$$x = 2\cos\beta_1 \cos\beta_2 - \left(\frac{n_1}{n_2} + \frac{n_2}{n_1}\right)\sin\beta_1 \sin\beta_2$$

et la matrice $[F]^n$ s'écrit :

$$[F]^n = \begin{bmatrix} \frac{1}{2} C_n(x) + \frac{1}{2}\left(\frac{n_1}{n_2} - \frac{n_2}{n_1}\right)\sin\beta_1 \sin\beta_2 S_{n-1}(x) & i\left(\frac{\sin\beta_1\cos\beta_2}{n_1} + \frac{\sin\beta_2\cos\beta_1}{n_2}\right)S_{n-1}(x) \\ i(n_1\sin\beta_1\cos\beta_2 + n_2\sin\beta_2\cos\beta_1)S_{n-1}(x) & \frac{1}{2}C_n(x) - \frac{1}{2}\left(\frac{n_1}{n_2} - \frac{n_2}{n_1}\right)\sin\beta_1\sin\beta_2 S_{n-1}(x) \end{bmatrix}$$

Si le système stratifié est compris entre d'autres couches minces, il sera encore caractérisé par la matrice $[F]^n$. Les calculs se feront par multiplication de matrices suivant la méthode indiquée dans la première partie. Supposons maintenant que le système alterné est compris entre deux milieux indéfinis d'indices n_0 et n_s. Si l'on désigne par $F_{ij}(i, j = 1, 2)$ les éléments de $[F]^n$, les formules (11.1) et (11.2) montrent que les coefficients de réflexion ${}_{2n}r$ et de transmission ${}_{2n}t$ dus à notre système sont :

$${}_{2n}r = \frac{n_0(F_{11} + n_sF_{12}) - (F_{21} + n_sF_{22})}{n_0(F_{11} + n_sF_{12}) + (F_{21} + n_sF_{22})},$$

$${}_{2n}t = \frac{2n_0}{n_0(F_{11} + n_sF_{12}) + F_{21} + n_sF_{22}}.$$

Si tous les milieux sont transparents, il suffira d'évaluer le facteur de transmission T_{2n} du système de couches, car le facteur de réflexion R_{2n} lui est relié par la relation $R_{2n} = 1 - T_{2n}$.

$$T_{2n} = \frac{16 n_0 n_s}{\left[(n_0 + n_s)C_n + (n_0 - n_s)\frac{n_1^2 - n_2^2}{n_1 n_2}\sin\beta_1\sin\beta_2 S_{n-1}\right]^2 + 4\left[\frac{n_0 n_s + n_1^2}{n_1}\sin\beta_1\cos\beta_2 + \frac{n_0 n_s + n_2^2}{n_2}\sin\beta_2\cos\beta_1\right]^2 S_{n-1}^2}$$

Nous pouvons vérifier facilement sur cette formule que si l'une des deux substances dont sont faites les couches, par exemple celle d'indice n_2, est déposée en couches d'épaisseur optique multiple entier de $\lambda/2$, T_{2n} est le facteur de transmission d'une couche d'indice n_1 et d'épaisseur correspondant à $n\beta_1$. Par hypothèse :

$$\beta_2 = k\pi \ (k \text{ entier positif}), \qquad \sin\beta_2 = 0, \qquad \cos\beta_2 = (-1)^k,$$
$$x = (-1)^k\, 2\cos\beta_1 = 2\cos\theta, \qquad \theta = \beta_1 + k\pi,$$

et, par conséquent :

$$T_{2n} = \frac{4n_0 n_s}{(n_0 + n_s)^2 \cos^2 n\beta_1 + \left(\frac{n_0 n_s + n_1^2}{n_1}\right)^2 \sin^2 n\beta_1},$$

qui est bien le résultat attendu.

D'ailleurs, en reprenant l'expression de $[F]^n$ donnée plus haut, on trouve que, dans ce cas ($\beta_2 = k\pi$), elle s'écrit :

$$[F]^n = (-1)^{kn} \begin{bmatrix} \cos n\beta_1 & i\frac{\sin n\beta_1}{n_1} \\ in_1 \sin n\beta_1 & \cos n\beta_1 \end{bmatrix},$$

et ceci est, au facteur $(-1)^{kn}$ près, l'expression de la matrice associée à une couche d'indice n_1 et d'épaisseur nd_1. Donc, même si l'une des substances est absorbante, il suffit que la substance transparente soit déposée en couches d'épaisseur optique multiple entier de $\lambda/2$ pour que tout se passe comme si cette dernière substance n'existait pas. Ceci constitue une vérification de l'expression trouvée pour $[F]^n$. Etant donné la symétrie de cette matrice par rapport aux indices 1 et 2, il est certain *a priori* que l'on obtiendrait le même résultat en prenant $\beta_1 = k\pi$.

D'après un théorème général énoncé dans la première partie, on aura :

$$T_{2n} = \frac{4n_0 n_s}{(n_0 + n_s)^2}$$

chaque fois que $x = 2 \cos \frac{k\pi}{n}$, c'est-à-dire lorsque les indices et les épaisseurs des couches vérifient la relation :

$$2 \cos \beta_1 \cos \beta_2 - \left(\frac{n_1}{n_2} + \frac{n_2}{n_1}\right) \sin \beta_1 \sin \beta_2 = 2 \cos \frac{k\pi}{n}, \qquad (36.1)$$

avec $k = 1, 2, \ldots, n - 1$.

On utilise souvent des systèmes de lames alternées dans lesquels toutes les lames ont la même épaisseur optique. Dans ce cas, $\beta_1 = \beta_2$ et :

$$x = 2 \frac{\cos \alpha_1 - r_1^2}{1 - r_1^2},$$

en désignant par r_1 le coefficient de réflexion à la surface de séparation des milieux d'indices n_1 et n_2, c'est-à-dire que :

$$r_1 = \frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2}.$$

Alors $\cos \theta = (\cos \alpha_1 - r_1^2)/(1 - r_1^2)$ et la relation (36.1) s'écrit :

$$\cos \alpha_1 = r_1^2 + (1 - r_1^2) \cos \frac{k\pi}{n},$$

équation dont on déterminera facilement les racines.

Remarquons que les racines de $C_n(x)$ correspondent à :

$$\theta = \frac{(2k+1)\pi}{2n}, \qquad \text{avec :} \qquad k = 0, 1, 2, \ldots, n-1.$$

Alors $S_{n-1} = (-1)^k/\sin\theta$. Si $\beta_1 = \beta_2$, on obtient pour ces valeurs de θ des valeurs de T_{2n} qui sont données par la formule :

$$T_{2n} = \frac{16 n_0 n_1 n_2 n_s (n_1 + n_2)^2}{16 n_1 n_2 (n_0 n_s + n_1 n_2)^2 + [(n_0 - n_s)^2 (n_1 + n_2)^2 + 4(n_0 n_s + n_1 n_2)^2](n_1 - n_2)^2 \sec^2 \frac{\theta}{2}},$$

valeurs qui correspondent à une épaisseur des couches telle que :

$$\cos \alpha_1 = r_1^2 + (1 - r_1^2) \cos \frac{(2k+1)\pi}{2n}.$$

On pourra déterminer rapidement de cette façon une série de valeurs de T_{2n}, ce qui permettra de se rendre souvent compte de l'allure des variations de T_{2n} avec d_1/λ.

Lorsque $|x| > 2$, $C_n(x)$ et $S_{n-1}(x)$ ont une croissance exponentielle et, par conséquent, T_{2n} tend vers zéro. Dans le cas où $\beta_1 = \beta_2$, ceci aura lieu lorsque $\cos \alpha_1 \leqslant 2r_1^2 - 1$. On se rend ainsi facilement compte du domaine des valeurs de d_1/λ où T_{2n} reste à peu près constante.

Les calculs numériques peuvent être effectués facilement, car on possède des tables des polynômes de Tchébychev pour $|x| < 2$ [52]. Des tables plus complètes ont été calculées par le National Bureau of Standards Mathematical Tables Project (NBSMTP), qui seront bientôt dans le commerce.

Résultats numériques. — Nous avons fait un calcul pour expliquer des résultats obtenus expérimentalement par M. M. Banning [47]. Nous avons envisagé le cas de 9 couches alternées : dont 5 de sulfure de zinc d'indice $n_1 = 2{,}3$ et 4 de cryolithe d'indice $n_2 = 1{,}35$ sur un verre d'indice $n_1 = 1{,}52$. On obtient, si l'on néglige la dispersion des indices, la courbe de la figure 12. L'accord avec les résultats expérimentaux n'est que qualitatif. On aurait pu le prévoir d'ailleurs car, d'une part M. Banning assigne à la cryolithe un indice de 1,25 au lieu de 1,35 que nous avons pris dans nos calculs (ceci correspondrait à de la cryolithe évaporée dans un vide de 10^{-3} mm. de mercure), et d'autre part, nous avons négligé la dispersion des indices dont l'effet n'est pas négligeable lorsqu'on envisage neuf couches. Il est intéressant de remarquer que si l'on veut étudier le même système de couches minces alternées, mais avec un nombre différent de couches, les calculs préliminaires sont les mêmes, seules les valeurs des C_n et de S_{n-1} étant modifiées. On peut ainsi étudier rapidement l'influence du nombre des couches sur le facteur de transmission. Dans notre exemple, toutes les couches avaient une épaisseur optique d'un quart de longueur d'onde pour $\lambda = 0{,}550\ \mu$. On remarquera que $x < -2$ pour

$0{,}471\ \mu < \lambda < 0{,}660\ \mu$ et que dans cet intervalle on a $0{,}01 < T_{2n} < 0{,}07$, quantité à peu près stationnaire, ainsi qu'on pouvait le prévoir d'après les considérations générales faites plus haut.

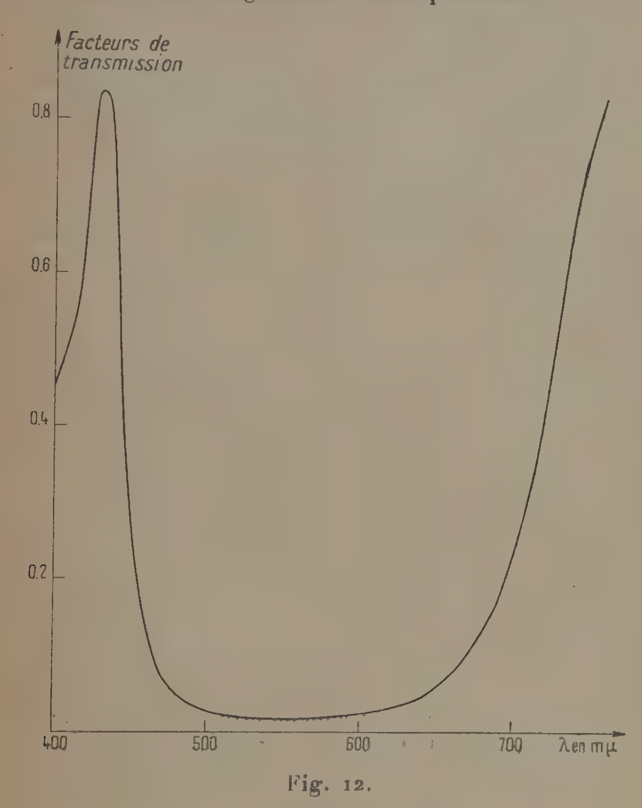


Fig. 12.

CONCLUSION

Arrivés au terme de notre travail, essayons de résumer rapidement les principaux résultats nouveaux qui y sont signalés. La première partie envisage les milieux stratifiés les plus généraux. L'idée essentielle est de les caractériser par une matrice. Ceci permet de discuter de façon commode le cas où les paramètres qui définissent le milieu stratifié présentent des discontinuités, et en particulier, les couches minces homogènes. L'étude est faite en supposant les milieux doués de perméabilité magnétique, ce qui lui confère une certaine généralité, sans introduire cependant aucune complication particulière. Nous avons discuté de façon plus approfondie deux cas particuliers

importants pour la pratique : le premier est celui où l'épaisseur du milieu stratifié est très petite par rapport à la longueur d'onde de la vibration incidente, les variations des paramètres caractéristiques du milieu pouvant avoir une amplitude quelconque (ce cas est connu en optique sous le nom de « couche de passage »), et le deuxième est celui où l'épaisseur du milieu stratifié étant quelconque, les variations de ses paramètres caractéristiques sont très lentes. Nous nous sommes attachés particulièrement à préciser chaque fois l'approximation faite. Nous avons pu démontrer d'autre part quelques théorèmes généraux relatifs aux milieux stratifiés.

La deuxième partie est consacrée aux couches minces homogènes. Nous y avons précisé en particulier les formules relatives à une couche mince transparente en réflexion totale déposée tant sur support transparent que sur support absorbant, ainsi que celles relatives à une couche mince absorbante sur support transparent lorsqu'il y a réflexion totale au passage du premier milieu au support. Une question qui n'avait pas encore été beaucoup discutée est le déphasage introduit par la traversée d'une lame absorbante. Nous avons étudié en particulier le cas de l'aluminium qui est utilisé pour la construction de lames de phases. Nous avons précisé aussi les conditions nécessaires pour obtenir des écrans modifiant l'amplitude de l'onde transmise sans en modifier la phase, et qui sont utilisés pour modifier la tache de diffraction donnée par un système optique quelconque. On a signalé aussi deux applications pratiques des couches minces : l'utilisation d'une couche mince transparente pour polariser linéairement un faisceau de lumière naturelle, et celle des couches minces multiples pour augmenter le pouvoir réflecteur des métaux. Une autre question qui a retenu notre attention est l'étude des caractéristiques (indice et épaisseur) d'une couche mince. Nous proposons trois méthodes optiques nouvelles et nous donnons les résultats expérimentaux obtenus sur diverses substances transparentes. Nous indiquons aussi une méthode simple et commode permettant de déterminer par photométrie sous incidence normale les constantes optiques des métaux. Finalement, nous proposons une méthode simple et rapide pour le calcul des systèmes de couches minces alternées. Celle-ci se base sur l'expression de la $n^{\text{ième}}$ itérée d'une matrice à quatre éléments que nous avons exprimée simplement en introduisant les polynômes de Tchébychev. Nous avons fait d'ailleurs un travail mathématique plus important relatif à l'équation de Hill qui sort du cadre du présent mémoire et que nous espérons pouvoir présenter ailleurs.

Ce résumé succinct des principaux résultats nouveaux que nous avons obtenus montre, nous l'espérons, les nouvelles recherches expérimentales qu'il faudrait faire pour vérifier les divers résultats théoriques. C'est en ce sens que nous disions dans l'introduction que ce travail est aussi un commencement.

ANNEXE

Sur l'itération des matrices carrées à quatre éléments.

Au cours de l'exposé qui précède, nous avons remarqué que, dans le cas des milieux stratifiés périodiques, on doit itérer une matrice carrée à quatre éléments. En effet, une telle matrice caractérise une tranche du milieu dont l'épaisseur est d'une période. Si l'on veut connaître les expressions des champs électrique et magnétique après la traversée de n périodes, il faudra multiplier la matrice qui caractérise une période, n fois par elle-même, en d'autres termes, l'élever à la puissance n.

Nous avons pu montrer [53] que les éléments de $[A]^n$ s'expriment simplement en fonction de ceux de $[A]$ par l'intermédiaire des polynômes de Tchébychev. Ceci était prévisible, car dans les problèmes analogues relatifs aux systèmes oscillants à un grand nombre de degrés de liberté, ces polynômes interviennent déjà, ainsi que l'a montré Parodi dans son beau livre [54]. Notre démonstration permet de comprendre la raison profonde de ce fait. A. Herpin a démontré [55] comment les polynômes de Lucas interviennent dans ce cas. De plus, elle a l'avantage de relier en même temps les polynômes de Lucas à ceux de Tchébychev.

Soient $[A]$ une matrice à m lignes et m colonnes, λ_s ses valeurs propres et $[I]$ la matrice unité qui possède le même nombre d'éléments que $[A]$. Nous partirons de la formule d'interpolation de Sylvester [56], qui permet d'écrire un polynôme $f([A])$ sous la forme :

$$f([A]) = \sum_{r=1}^{m} f(\lambda_r) \frac{\prod_{s \neq r} (\lambda_s[I] - [A])}{\prod_{s \neq r} (\lambda_s - \lambda_r)} . \qquad \text{(A1)}$$

Cette formule est l'analogue matricielle de la formule bien connue de Lagrange. Contrairement au cas scalaire, le polynôme $f([A])$ peut être de degré (fini) quelconque, mais d'autre part, les variables scalaires dans la formule matricielle doivent être les valeurs propres.

Si $f([A]) = [A]^n$, il s'ensuit de (A1) que :

$$[A]^n = \sum_{r=1}^{m} (\lambda_r)^n \frac{\prod_{s \neq r} (\lambda_s[I] - [A])}{\prod_{s \neq r} (\lambda_s - \lambda_r)} . \qquad \text{(A2)}$$

La formule (A2) donne l'expression de la $n^{\text{ième}}$ itérée d'une matrice [A] quelconque, en fonction uniquement de [A] et de ses valeurs propres.

Nous l'appliquerons au cas particulier qui nous intéresse.

Alors $m = 2$, et, par conséquent :

$$[A]^n = \lambda_1^n \frac{(\lambda_2[I] - [A])}{\lambda_2 - \lambda_1} + \lambda_2^n \frac{(\lambda_1[I] - [A])}{\lambda_1 - \lambda_2} = \frac{\lambda_1^n - \lambda_2^n}{\lambda_1 - \lambda_2}[A] - \lambda_1\lambda_2 \frac{\lambda_1^{n-1} - \lambda_2^{n-1}}{\lambda_1 - \lambda_2}[I],$$

λ_1 et λ_2 sont les valeurs propres de $[A] = [a_{ij}]$ $(i, j = 1, 2)$.

Ce sont donc les racines de l'équation du second degré suivante :

$$\lambda^2 - (a_{11} + a_{22})\lambda + \Delta = 0 \tag{A3}$$

où $\Delta = a_{11}a_{22} - a_{12}a_{21}$ est le déterminant de [A]. On sait (cf. [54]) qu'alors $(\lambda_1^n - \lambda_2^n)/(\lambda_1 - \lambda_2)$ est la fonction fondamentale U_n de Lucas des arguments $p = a_{11} + a_{22}$ et Δ. Par suite :

$$[A]^n = U_n(p, \Delta)[A] - \Delta U_{n-1}(p, \Delta)[I]. \tag{A4}$$

Normalisons maintenant la matrice [A], c'est-à-dire posons :

$$[A] = \sqrt{\Delta}[A']. \tag{A5}$$

Si $[A'] = [a'_{ij}]$ $(i, j = 1, 2)$, il est évident que $a'_{ij} = a_{ij}\Delta^{-\frac{1}{2}}$ et, par conséquent, [A'] est une matrice unimodulaire. Ce sont de telles matrices que l'on rencontrera généralement dans les problèmes physiques. Les valeurs propres de [A'] sont racines de l'équation :

$$\lambda^2 - \frac{a_{11} + a_{22}}{\sqrt{\Delta}}\lambda + 1 = 0.$$

Appliquons les résultats que nous venons d'obtenir à [A']. On a :

$$\begin{aligned}[A']^n = \Delta^{-\frac{n}{2}}[A]^n &= U_n(p\Delta^{-\frac{1}{2}}, 1)[A'] - U_{n-1}(p\Delta^{-\frac{1}{2}}, 1)[I] \\ &= \Delta^{-\frac{1}{2}} U_n(p\Delta^{-\frac{1}{2}}, 1)[A] - U_{n-1}(p\Delta^{-\frac{1}{2}}, 1)[I]. \end{aligned} \tag{A6}$$

$U_n(x, 1)$ est un polynôme de degré $n - 1$, défini, d'après ce que nous avons vu plus haut, par la relation $(\lambda_1^n - \lambda_2^n)/(\lambda_1 - \lambda_2)$, λ_1 et λ_2 étant les racines de l'équation $\lambda^2 - x\lambda + 1 = 0$. Puisque $\lambda_1\lambda_2 = 1$, il est naturel de poser $\lambda_1 = e^{\varphi}$ et $\lambda_2 = e^{-\varphi}$, φ étant une quantité complexe reliée à x par la relation $x = e^{\varphi} + e^{-\varphi} = 2 \operatorname{ch} \varphi$. Il s'ensuit que :

$$U_n(x, 1) = \frac{\lambda_1^n - \lambda_2^n}{\lambda_1 - \lambda_2} = \frac{e^{n\varphi} - e^{-n\varphi}}{e^{\varphi} - e^{-\varphi}} = \frac{\operatorname{sh} n\varphi}{\operatorname{sh} \varphi},$$

ce qui montre que $U_n(x, 1)$ n'est autre chose que le polynôme de Tchébychev désigné par la notation $S_{n-1}(x)$.

Si l'on compare maintenant les expressions de $[A]^n$ données par (A4) et (A6), on constate que l'on doit avoir l'égalité :

$$U_n(p, \Delta) = \Delta^{\frac{n-1}{2}} U_n(p\Delta^{-\frac{1}{2}}, 1) = (\sqrt{\Delta})^{n-1} S_{n-1}\left(\frac{p}{\sqrt{\Delta}}\right). \qquad (A7)$$

Ceci nous fournit la relation qui existe entre la fonction fondamentale U_n de Lucas et le polynôme S_{n-1} de Tchébychev.

La fonction primordiale $V_n(p, \Delta)$ de Lucas est définie par la relation :

$$V_n(p, \Delta) = 2U_{n+1}(p, \Delta) - pU_n(p, \Delta) = \lambda_1^n + \lambda_2^n,$$

λ_1 et λ_2 étant les racines de (A3). On en déduit, compte tenu de (A7), que :

$$V_n(p, \Delta) = \Delta^{\frac{n}{2}} V_n(p\Delta^{-\frac{1}{2}}, 1).$$

Mais :

$$V_n(x, 1) = e^{n\varphi} + e^{-n\varphi} = 2 \operatorname{ch} n\varphi$$

est le polynôme de Tchébychev que l'on désigne d'habitude par $C_n(x)$. Il s'ensuit que :

$$V_n(p, \Delta) = (\sqrt{\Delta})^n C_n\left(\frac{p}{\sqrt{\Delta}}\right),$$

qui est la relation entre la fonction primordiale V_n de Lucas et le polynôme C_n de Tchébychev.

De ce qui précède, on déduit que, $[A]$ étant une matrice quelconque, si $\Delta = |[A]|$ et $x = (a_{11} + a_{22})/\sqrt{\Delta}$, on a :

$$[A]^n = \begin{bmatrix} \Delta^{\frac{n}{2}} \left\{ a_{11} \frac{S_{n-1}(x)}{\sqrt{\Delta}} - S_{n-2}(x) \right\} & \Delta^{\frac{n-1}{2}} S_{n-1}(x) a_{12} \\ \Delta^{\frac{n-1}{2}} S_{n-1}(x) a_{21} & \Delta_n \left\{ a_{22} \frac{S_{n-1}(x)}{\sqrt{\Delta}} - S_{n-2}(x) \right\} \end{bmatrix}.$$

En particulier, si $[A]$ est une matrice unimodulaire, que nous désignerons par $[B] = [b_{ij}] (i, j = 1, 2)$, on aura :

$$[B]^n = \begin{bmatrix} b_{11}S_{n-1}(x) - S_{n-2}(x) & b_{12}S_{n-1}(x) \\ b_{21}S_{n-1}(x) & b_{22}S_{n-1}(x) - S_{n-2}(x) \end{bmatrix} \qquad (A8)$$

avec, bien entendu, $x = b_{11} + b_{22}$.

Lorsque $|x| \leqslant 2$, on aura $x = 2\cos\varphi$ et, par conséquent, tant $S_{n-1}(x)$ que $C_n(x)$ seront des fonctions périodiques oscillantes. Lorsque $|x| > 2$, $x = 2 \operatorname{ch} \varphi$ et alors $C_n(x)$ et $S_{n-1}(x)$ n'oscillent plus. Dans le premier cas, il est évident que :

$$C_n(x) = 2\cos n\varphi = 0 \quad \text{pour } \varphi = \frac{(2m-1)\pi}{2n} \quad (m = 1, 2, \ldots, n-1)$$

$$S_{n-1}(x) = \frac{\sin n\varphi}{\sin\varphi} = 0 \quad \text{pour } \varphi = \frac{m\pi}{n} \quad (m = 1, 2, \ldots, n-1)$$

Par conséquent, chaque fois que $\varphi = \frac{m\pi}{n}$, on aura :

$$[B]^n = - S_{n-2}(x)[I].$$

Or :

$$S_{n-2}(x) = \frac{\sin (n-1)\varphi}{\sin \varphi} = \frac{\sin n\varphi \cos \varphi - \cos n\varphi \sin \varphi}{\sin \varphi},$$

et, dans notre cas :

$$S_{n-2}(x) = - \cos n\varphi = - \cos m\pi = (-1)^{m+1},$$

donc :

$$[B]^n = (-1)^{m+1}[I].$$

D'autre part, chaque fois que $\varphi = \frac{m\pi}{n-1}$, $S_{n-2}(x) = 0$, et, par suite :

$$[B]^n = S_{n-1}(x)[B].$$

On voit facilement, en écrivant $\sin n\varphi = \sin [(n-1)\varphi + \varphi]$ que, dans ce cas, $S_{n-1}(x) = (-1)^m$, c'est-à-dire que :

$$[B]^n = (-1)^m[B].$$

On pourrait continuer de la même façon en donnant à φ les valeurs $m\pi/(n-2)$, $m\pi/(n-3)$, etc., mais on n'obtient plus des résultats intéressants. Pour $\varphi = m\pi/(n-2)$ (avec, toujours, $m = 1, 2, \ldots, n-3$) on a, par exemple :

$$[B]^n = (-1)^m(x[B] - [I]) = (-1)^m(2 \cos \frac{m\pi}{n-2}[B] - [I]).$$

On pourrait aussi chercher la signification de la quantité x. On verrait facilement sa relation avec le théorème de Floquet relatif à l'équation de Hill :

$$y'' - J(x)y = 0.$$

Le théorème de Floquet indique que la solution générale d'une telle équation (où $J(x)$ est une fonction périodique) est de la forme :

$$y = D_1 A(x)e^{\mu x} + D_2 A(-x)e^{-\mu x},$$

$A(x)$ étant une fonction périodique de x de même période d que $J(x)$.

On peut montrer, mais nous ne le ferons pas ici, que x est relié au paramètre μ par la relation :

$$x = 2 \operatorname{ch} \varphi = 2 \operatorname{ch} \mu d.$$

On pourrait d'ailleurs discuter de façon plus approfondie la relation qu'il y a entre l'équation de Hill et les polynômes de Tchébychev.

Avant de terminer, rappelons qu'on peut donner encore une autre expression de $[B]^n$. Pour cela, on part de la relation :

$$C_n(x) = xS_{n-1}(x) - 2S_{n-2}(x).$$

On trouve sans difficulté que (A8) s'écrit :

$$[B]^n = \begin{bmatrix} \frac{1}{2}C_n(x) + (b_{11} - b_{22})S_{n-1}(x) & b_{12}S_{n-1}(x) \\ b_{21}S_{n-1}(x) & \frac{1}{2}C_n(x) - (b_{11} - b_{22})S_{n-1}(x) \end{bmatrix}.$$

BIBLIOGRAPHIE

19. L. N. Hadley et D. M. Dennison. — *J. O. S. A.*, 1947, **37**, 451.
20. L. Brillouin. — *Quart. of Appl. Math.*, 1948, **6**, 167.
21. R. de Mallemann et F. Suhner. — *Rev. Opt.*, 1944, **23**, 20.
22. A. B. Winterbottom. — *J. O. S. A.*, 1948, **38**, 1074.
23. L. Tronstad et T. Hoverstad. — *Trans. Faraday Soc.*, 1934, **30**, 349.
24. F. Abelès. — *C. R. Ac. Sci.*, 1947, **225**, 1297.
25. F. Abelès. — *J. de Phys.*, 1949, **10**, 28 S.
26. P. Manigault. — *C. R. Ac. Sci.*, 1947, **224**, 648.
27. A. Vašiček. — *J. O. S. A.*, 1947, **37**, 145.
28. F. Abelès — *C. R. Ac. Sci.*, 1947, **224**, 1494.
29. R. de Mallemann et F. Suhner. — *Rev. Opt.*, 1944, **23**, 193.
30. F. Abelès. — *C. R. Ac. Sci.*, 1947, **224**, 733.
31. R. C. Mac Laurin. — *Proc. Roy. Soc.*, 1905, **76**A, 515.
32. M. Perrot. — *Rev. Opt.*, 1943, **22**, 20.
33. M. Perrot. — *Rev. Opt.*, 1944, **23**, 185.
34. P. Cotton et M. Perrot. — *Ann. de Phys.*, 1945, **20**, 585.
35. P. Cotton. — *Ann. de Phys.*, 1947, **2**, 209.
36. *Critical Tables*, 1929, V, 250.
37. R. C. Mac Laurin. — *Proc. Roy. Soc.*, 1907, **78**A, 296.
38. F. Scandone et L. Ballerini. — *Nuovo Cimento*, 1946, **3**, 81.
39. F. Abelès. — *C. R. Ac. Sci.*, 1949, **228**, 553.
40. H. Murmann. — *Zeits. of Phys.*, 1933, **80**, 161.
41. P. Rouard. — *Rev. Opt.*, 1938, **17**, 16.
42. K. Försterling. — *Ann. der Phys.*, 1937, **30**, 745.
43. R. L. Mooney. — *J. O. S. A.*, 1945, **35**, 574.
44. F. Abelès. — *C. R. Ac. Sci.*, 1948, **226**, 1259.
45. A. F. Turner. — *J. O. S. A.*, 1946, **36**, 711.
46. F. Abelès. — *Rev. Opt.*, 1949, **28**, 11.
47. M. Banning. — *J. O. S. A.*, 1947, **37**, 792.
48. Lord Rayleigh. — *Proc. Roy. Soc.*, 1917, **93**A, 565.
49. C. G. Stokes. — *Proc. Roy. Soc.*, 1862.
50. C. Mauguin. — *J. de Phys.*, 1936, **7**, 233.

51. F. Abélès. — *C. R. Ac. Sci.*, 1948, **226**, 1808.
52. C. W. Jones, J. C. P. Miller, J. F. C. Conn et R. C. Pankhurst. — *Proc. Roy. Soc. Edinburgh*, **62A**, 187.
53. F. Abélès. — *C. R. Ac. Sci.*, 1948, **226**, 1872.
54. M. Parodi. — *Mémorial des Sciences Physiques*, 1944, **47**.
55. A. Herpin. — *C. R. Ac. Sci.*, 1947, **225**, 17.
56. H. W. Turnbull et A. C. Aitken. — *An introduction to the theory of canonical matrices*, Blackie et Son, Londres.

TABLE DES MATIÈRES

DU TOME 5

Pages

Titre du volume 1

François LAPORTE. — Etude expérimentale et théorique de l'immersion d'un solide pulvérulent dans un liquide pur. Construction d'un microcalorimètre 5

Henri DEVÈZE. — Etude de phénomènes de magnétostriction statique et dynamique d'alliages Fe-Ni austénitiques 80

Ph. PLUVINAGE. — Fonction d'onde approchée à un paramètre pour l'état fondamental des atomes à deux électrons. 145

Maurice LÉVY. — L'anisotropie moléculaire du pouvoir rotatoire naturel : étude théorique et expérimentale 153

Pierre VIDAL. — Etude des propriétés semi-conductrices d'un carbonate de calcium naturel 257

Maurice LÉVY. — L'anisotropie moléculaire du pouvoir rotatoire naturel : étude théorique et expérimentale 310

J.-P. MATHIEU. — Sur les spectres de vibration et d'absorption électronique d'un sel de terres rares 378

G. A. RENARD. — Sur quelques schémas de désintégration par la méthode des coïncidences 385

Georges BODIOU. — Recherches sur les fondements du calcul quantique des probabilités dans les cas purs (espace de Hilbert. Principe d'ondulisation) 451

HOANG Tchang-Fong. — Sur les noyaux lourds primaires du rayonnement cosmique 537

Florin ABELÈS. — Recherches sur la propagation des ondes électromagnétiques sinusoïdales dans les milieux stratifiés. Application aux couches minces (1re partie) 596

T. Kahan et G. Eckart. — Théorie de la propagation des ondes électromagnétiques dans le guide d'onde atmosphérique . . . 641

Florin Abelès. — Recherches sur la propagation des ondes électromagnétiques sinusoïdales dans les milieux stratifiés. Application aux couches minces (2e partie) 706

Le Gérant : G Masson.

DÉPÔT LÉGAL : 1950, 4e TRIMESTRE, No D'ORDRE 1105, MASSON ET Cie, ÉDITEURS, PARIS
BARNÉOUD FRÈRES ET Cie, IMPRIMEURS (31.0566), LAVAL, No 2263. — 12-1950.

DATE DUE

GAYLORD			PRINTED IN U.S.A.